Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim †

o. ö. Professor an der Universität Bern

und

Franz Peters

Dr. phil., Professor, Dozent an der Bergakademie Berlin

Inhalt: **Blei**, bearbeitet von Dr. Fr. Schaar-Rosenberg, Göttingen.



Heidelberg 1912

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Archiv No. 29.

Subskriptionspreis 1.80 Mk. **Einzelpreis 3.— Mk.**

Anordnung des ganzen Werkes:

Band I, 1. Abt.:		**Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**
2.	„	**Fluor, Chlor, Brom, Jod.**
3.	„	**Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**
Band II, 1.	„	**Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**
2.	„	**Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
Band III, 1.	„	**Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän,** Uran.
2.	„	**Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
Band IV, 1.	„	**Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**
2.	„	**Blei,** Eisen.
Band V, 1.	„	**Nickel, Kobalt, Kupfer.**
2.	„	**Silber, Gold,** Quecksilber.
3.	„	Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.
Band VI.		**Zirkonium, Thorium, Niob,** Tantal, Cer, Lanthan, Didym (Neodym, Praseodym), Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium und weitere hierher gehörende Stoffe.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt ist, sind bereits erschienen oder werden in allernächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Diese werden bei jedem einzelnen Element besprochen.

Gmelin-Kraut's

Handbuch
der
anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim**

und nach dessen Tode von

Professor Dr. **Franz Peters**

Band IV, Abteilung 2

Blei, bearbeitet von Prof. Dr. **Franz Peters,** Berlin-Lichterfelde und
Dr. **Fr. Schaar-Rosenberg** †, Charlottenburg

Die **kristallographischen Angaben** großenteils von
Dr. **H. Steinmetz,** München



Heidelberg 1924

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 1817.

Vorwort

zur zweiten Abteilung des vierten Bandes.

Herrn Dr. F. Schaar-Rosenberg, dem die Bearbeitung des

BLEIS und seiner Verbindungen

übertragen worden war, hinderte ein frühzeitiger Tod an der Vollendung seiner Aufgabe. Der Eifer, mit dem er sie vorbereitet und in Angriff genommen hat, soll ihm unvergessen bleiben. Beim Beginn der Drucklegung waren die einzelnen Teile des Werkes verschieden weit vorgearbeitet. Ein erster Stillstand trat durch jahrelange Krankheit des Herrn Verfassers ein. Sie und mehrfache Umzüge waren wohl auch die Hauptursache davon, daß die Ergebnisse vieler Quellenstudien an zunächst unkontrollierbaren Stellen in Verlust gerieten. Konnten demnach die Lücken in den vorgearbeiteten Abschnitten nachträglich ohne weiteres gefüllt werden, so hatte der in den verschiedenen Teilen mehr oder weniger unvollständig gewordene Stoff zur Folge, daß manche Tatsache erst in den Nachträgen gebracht werden konnte.

Die Ergänzungen nehmen aus diesem Grunde und aus dem weitern, daß infolge der erwähnten Ursachen und der mannigartigen Hemmungen in der Nachkriegszeit die Vollendung des Werks sich unerwünscht lange hinauszögerte, einen ziemlich breiten Raum ein. Die dadurch veranlaßte kleine Unbequemlichkeit in der Benutzung wird durch das genaue Inhaltsverzeichnis weniger fühlbar werden. Hauptsache bei einem so umfangreichen Nachschlagewerk, Vollständigkeit und Zuverlässigkeit, hoffe ich trotz der erwähnten widrigen Umstände in befriedigender Weise erreicht zu haben.

Technische Tatsachen sind bei der Gewinnung des Bleis, bei den Handelsverbindungen und den Legierungen in größerm Umfange als in andern Teilen des Handbuchs gebracht worden, weil eine befriedigend vollständige Zusammenstellung in der technologischen Literatur fehlt. Sie werden manchem Fachgenossen willkommen sein. Auch wird die Ausführlichkeit vieler Angaben bei der durch die Folgen der Kriegszeit so sehr erschwerten Möglichkeit der Beschaffung der verteuerten Originalliteratur von den Benutzern geschätzt werden.

Berlin-Lichterfelde, im Januar 1924.

Franz Peters.



Verzeichnis der Abkürzungen.

A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fett gedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der nicht eingeklammerte Ortsname den der Universität oder Technischen Hochschule, der eingeklammerte den Druckort an.

Abh. Bayr. Akad.	Abhandlungen der (Königlich) Bayerischen Akademie der Wissenschaften. München.
Abh. Berl. Akad.	Abhandlungen der (Königlich) Preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Abh. Böhm. Ges.	Abhandlungen der (Kgl.) Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften (mathem.-naturw. Klasse). Prag.
Abh. Götting. Ges.	Abhandlungen der (Königlichen) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Abh. Naturf. Halle	Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Stuttgart.
Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.	Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.
Abh. Sächs. Ges.	Abhandlungen der (Königlich) Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Acta Lund.	Acta Universitatis Lundensis. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Lunds Årsskr.
Akad. Amst.	Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. S. a. Verslag Akad. Amst.
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Allg. Oest. Z.	Allgemeine Oesterreichische Chemiker- u. Techniker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal. Baltimore. Erschien bis 1914, Bd. 50.
Am. Chemist	The American Chemist. New York.
Am. Geol.	The American Geologist. Minneapolis, Minn.
Am. J. Pharm.	The American Journal of Pharmacy. Philadelphia.
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology. Boston.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Journal of Science and Arts. Zuerst: The American Journal of Science. New Haven.
Analyst	The Analyst, including the Proceedings of the „Society of Public Analysts“. London.
An. Argent.	Anales de la sociedad quimica Argentina.
An. esp.	Anales de la sociedad española de fisica y quimica. Madrid.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet von Liebig. Leipzig.

Ann. Chim.	Annales de chimie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände. Wieder von 1914 ab, von den Ann. Chim. Phys. abgezweigt.
Ann. chim. anal.	Annales de Chimie analytique (appliquée) et Revue de Chimie analytique. Paris.
Ann. Chim. appl.	Annali di Chimica applicata.
Ann. Chim. Farm.	Annali di Chimica, Medico-Farmaceutica e di Farmacologia. — Zuerst als: Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Fortsetzung (von Bd. 27 (1898) ab) als: Ann. Farm. Chim. Milano.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique. Paris. Zunächst (1789 bis 1815) als Ann. Chim. [s. diese]. Diese rechnen bei der Serienzählung mit. Die danach zweite Serie (1816 bis 1840) wird aber allgemein ohne Serienzahl angegeben. Auf sie folgt sofort (1841 bis 1863) die dritte Serie, zuweilen auch als N. Ann. Chim. Phys. bezeichnet. Von 1914 ab getrennt in Ann. Chim. und Ann. Physique.
Ann. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'École normale supérieure. Paris.
Ann. Elektrot.	Annalen der Elektrotechnik. Leipzig.
Ann. Fals.	Annales des Falsifications. Paris.
Ann. Farm. Chim.	Siehe Ann. Chim. Farm.
Ann. Hofmus.	Annalen des (k.k.) naturhistorischen Hofmuseums. Wien.
Ann. Jassy	Annales scientifiques de l'Université de Jassy.
Ann. Min.	Annales des Mines. Paris. Von 1816 ab.
Ann. N. Y. Acad.	Annals of the New York Academy of Sciences.
Ann. Observ.	Annales de l'Observatoire impérial de Paris (Mémoires). Paris. Von 1860 ab.
Ann. Phil.	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820, Band 17 bis 28 als „New Series" [II] von 1821 bis 1826.
Ann. Phys.	Annalen der Physik. Fortsetzung von Wied. Ann. von 1900 ab.
Ann. Phys. Beibl.	Beiblätter zu den Annalen der Physik. [Enthalten Referate.] Fortsetzung von Wied. Beibl.
Ann. Physique	Annales de Physique. Von 1914 ab. Paris.
An. soc. espan.	Siehe An. esp.
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. S. a. Bull. Acad. Crac.
Anz. Wien. Akad.	Wiener (Kais.) Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin.
Arb. Kais. Ges.-Amt	Arbeiten aus dem (Kaiserlichen) Gesundheitsamt. Berlin.
Arch. Anat. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie. Leipzig. Physiologische Abteilung, wenn nichts anderes bemerkt.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig.
Arch. Farmacol.	Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini. Roma.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Berlin.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hannover, Halle und Berlin. [S. a. Br. Arch.]
Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER's Archiv). Bonn.
Arch. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles. Genève. [S. a. Bibl. univ.]
Arch. Teyler	Archives du Musée Teyler. Harlem.
Arch. Tierheilk.	Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Upsala. Fortsetzung von Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal. Chicago.

Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma. Rendiconti, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Atti di Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
Atti Ist. Venet.	Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.
Atti Napoli	Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.
Bayer. Ind. Gew.	Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
Beitr. chem. Physiol.	Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamteBiochemie. Braunschweig.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. — *Ref.* Die mit besonderer Seitenzählung versehenen Bände „Referate, Patente, Nekrologe".
Ber. . . .	S. a. Sitzungsber. . . .
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der (kgl.) preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (Bis 1881: Monatsberichte. . . .)
Ber. Böhm. Ges.	Sitzungsberichte der (Kgl.) Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
Ber. d. Bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. d. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft Berlin.
Ber. d. physik. Ges.	Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
Ber. Erl.	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen.
Ber. Ges. Freiburg	Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.
Ber. Ges. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Berg-hütt. Jahrb.	Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der (K. K.) Bergakademien zu Leoben und Přibram und der (Kgl.) ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Später . . . der (k. k.) montanistischen Hochschulen zu Leoben und Přibram. Wien.
Berg-hütt. Rdsch.	Berg- u. hüttenmännische Rundschau. Kattowitz.
Berg-hütt. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Berl. klin. Wchschr.	Berliner klinische Wochenschrift.
Ber. Niederrhein. Ges.	Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.
Ber. Sächs. Ges.	Siehe Sächs. Ber.
Ber. Vers. d. Naturf.	Amtlicher Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der (K. K.) Akademie der Wissenschaften. [I] Mineralogie, Kristallographie usw.; [IIa] Mathem., Physik; [IIb] Chemie. Wien.
Ber. Würzb.	Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
Berz. J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von Berzelius.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Génève 1816 bis 1835. 60 Bände. 2. Serie 1836 bis 1845 [auch als N. Bibl. univ.]. Dann Arch. phys. nat.
Biederm. C.-B.	Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb. Leipzig.
Bih. Jernk. Ann.	Bihang till Jernkontorets Annaler. Stockholm.
Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.	Bihang till Kongliga Svenska Vetenskabs-Akademiens Handlingar. Stockholm. Bis 1902. 28 Bände. Dann dafür Ark. Kem. Min.

Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift. Berlin.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico. Milano.
Bot. Z.	Botanische Zeitung.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von RUD. BRANDES. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Arch. Pharm.
Brass	Brass World and Platers' Guide. Seit 1905.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles Lettres de Belgique. Classe des Sciences. Bruxelles.
Bull. Acad. Crac.	Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. S. a. Anz. Akad. Krakau.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. Am. Inst. Min. Eng.	Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.
Bull. Assoc. Belge	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes. Vorgänger von Bull. soc. chim. Belg. Bruxelles.
Bull. Assoc. franç.	Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.
Bull. Assoc. Sucr.	Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies. Paris.
Bull. Bur. Min.	Bulletin of the Bureau of Mines.
Bull. Bur. Stand.	Bulletin of the Bureau of Standards. Published by the Departement of Commerce and Labour. Washington.
Bull. géol.	Bulletin de la Société géologique de France. Paris.
Bull. Geol. Inst. Ups.	Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala. Upsala.
Bull. Geol. Soc. Am.	Bulletin of the Geological Society of America. New York und Rochester.
Bull. sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.
Bull. soc. Bucarest	Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest. S. a. Bul. soc. Bucur.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France. Paris.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société franç. de Minéralogie. Paris.
Bull. soc. ind. min.	Bulletin et comptes rendus mensuels de la Société de l'Industrie minérale. Paris.
Bull. soc. Moscou	Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou.
Bull. soc. Mulhouse	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. Pharm.	Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie (de Bordeaux).
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg. S. a. J. russ. phys. Ges.
Bul. soc. Bucur.	Buletinul Societăţii Române de Ştiinţe din Bucureşti.
Bul. soc. Rom.	Buletinul Societăţii de Chimie din România.
Carbid	Carbid und Acetylen. Berlin. S. a. Z. Calciumcarb.
Carnegie Inst.	Carnegie Institute of Washington Publications.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, bis 1856 Pharmaceutisches Centralblatt [s. dieses]. Hamburg, Leipzig und Berlin. Bis 1918 bezeichnet I. das erste, II. das zweite Halbjahr; von 1919 ab I. und III. den wissenschaftlichen, II. und IV. den technischen Teil je des 1. und 2. Halbjahrs.
C.-B. Accumul.	Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Jena.
C.-B. Elektrot.	Centralblatt für Elektrotechnik. Berlin. (Vorgänger der Elektrot. Z.).
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.

C.-B. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
C.-B. Nahr.-Genußm.	Centralblatt für Nahrungs- und Genußmittel-Chemie.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Leipzig, Wien.
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts. Easton, Pa.
Chem. App.	Chemische Apparatur. Leipzig.
Chem. Gaz.	Chemical Gazette by W. Francis. London 1842 bis 1859.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie. Berlin.
Chem. Met. Engng.	Chemical and Metallurgical Engineering. New York. Siehe Met. Chem. Engng.
Chem. N.	The Chemical News and Journal of Physical Science. London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London. Erste Serie des J. Chem. Soc.
Chem. Trade J.	The Chemical Trade Journal.
Chem. Weekbl.	Chemiker Weekblad.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztg. Rep. oder II.	Chemisches Repertorium. Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztschr.	Chemische Zeitschrift. Leipzig, später Berlin.
Chim. I.	Chimie et Industrie. Von 1918 ab.
Cim.	Il Cimento. Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Compt. rend. Biol.	Comptes rendus de la Société de Biologie.
Compt. rend. Carlsberg	Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen. S. a. Medd. Carlsb.
Compt. rend. Soc. Ind. min.	Comptes rendus mensuels des Réunions de la Société de l'Industrie minérale. St. Etienne.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. Lorenz Crell. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Skrifter	Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Kopenhagen.
Danske Vidensk. Medd.	Danske Videnskabernes Selskabs Mathematisk Fysiske Meddelelser.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder. Kopenhagen.
D. Chem. Ztg.	Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
Denkschr. Wien. Akad.	Denkschriften der (kaiserlichen) Akademie der Wissenschaften. Wien.
D. Indz.	Deutsche Industriezeitung.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal. Stuttgart.
D. Med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift. Leipzig.
D. Med. Ztg.	Deutsche Medizinalzeitung. Berlin.
Du Bois Reymond's Arch.	Arch. Anat. Physiol. [s. dieses], Physiologische Abteilung.
D. Viertelj. Gesundh.	Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
D. Zuck.	Deutsche Zuckerindustrie.
Eclair. él.	L'Eclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique. Von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
Econ. Geol.	Economic Geology. Lancaster, Pa.
Edinb. J. Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände. Dann 2. Serie.
Edinb. med. J.	Medical Journal of Edinburgh.

Edinb. phil. J.	The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by ROB. JAMESON.
Electr.	The Electrician. London.
Electro-Chem.	The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
Electrochem. Ind.	Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry, von 1910 ab Met. Chem. Engng. [s. dieses]. New York.
Elektrochem. Techn.	Elektrochemische Technik. Berlin.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Elektrot. Anz.	Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
Elektrot. Rdsch.	Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
Elektrot. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin. Von 1880 ab.
El. Eng.	The Electrical Engineer. London.
El. Engng.	Electrical Engineering. London.
El. Rev. Lond.	The Electrical Review. London.
El. Rev. N. Y.	Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
El. World	Electrical World; von 1899 bis 1904 Electrical World and Engineer; von 1874 bis 1882 The Operator; von 1883 bis 1898 The Operator and Electrical World. New York.
Eng.	The Engineer. London.
Eng. Min. J.	The Engineering and Mining Journal. New York. Von Bd. 113 (1922) ab: Engineering and Mining Journal-Press.
Engng.	Engineering. London.
Ferrum	Ferrum. (Teilweise Fortsetzung von Metall.) Halle a. S.
Forh. Vidensk.	Forhandlinger i Videnskapsselsskapets i Kristiania.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo, Rom.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Gehl. [2] oder N. Gehl.: Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie. Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
Gén. civ.	Le Génie civil. Paris.
Geol. Fören.	Geologisca Föreningens i Stockholm Förhandlingar.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der (Königlichen) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Gießz.	Gießerei-Zeitung. Berlin.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie, von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
Giorn. Farm.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze affini. Torino.
GREN A. J. und GREN N. J.	Journal der Physik von F. A. GREN. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Helv. Ch. A.	Helvetica Chimica Acta. Basel u. Genf. Von 1918 ab.
Hyg. Rdsch.	Hygienische Rundschau. Berlin.
Jahrb. geol. Landesanst.	Jahrbuch der (Königlich) Preußischen geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin.
Jahrb. geol. Reichsanst.	Jahrbuch der (k. k.) geologischen Reichsanstalt. Wien. Von 1850 ab.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
Jahrb. Phot.	Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
Jahrb. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer. Landau. Bis 1853. 27 Bände.
Jahrb. Rad.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Leipzig.

Jahrb. Sachsen	Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. New York.
J. anal. appl. Chem.	Journal of analytical and applied Chemistry.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry.
J. B. Physik. Ver.	Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.
J. B. Schles. Ges.	Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London. S. a. Chem. Soc. Quart. J.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale. Paris.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. Siehe J. Phys. Chim. — *Oder* (von 1903 ab): Journal de chimie physique, électrochimie, radiochimie, thermochimie, mécanique chimique, stoechiométrie. Genève.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique. Paris.
Jenaer Z.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
Jernk. Ann.	Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung. München.
J. Hyg.	The Journal of Hygiene. Cambridge Univ. London.
J. Ind. Eng. Chem.	The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington.
J. Inst. El. Eng.	Journal of the Institution of Electrical Engineers. London. New York.
J. Inst. Met.	The Journal of the Institute of Metals. London. Seit 1909.
J. Ir. Steel Inst.	The Journal of the Iron and Steel Institute. London. Seit 1869.
J. Min.	Journal des Mines. Paris 1794 bis 1815. 38 Bände.
Ind. chim.	L'Industria chimica, mineraria e metallurgica. Torino.
Ind. él.	L'Industrie électrique. Paris.
Ind. électrochim.	L'Industrie électro-chimique. Paris.
Ind. Ir.	Industries and Iron. London.
Instit.	L'Institut. Paris. [S. a. J. Pharm.]
Intern. Z. Met.	Internationale Zeitschrift für Metallographie. Berlin. S. a. Z. Met.
J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab J. Pharm. Chim. [S. dieses.]
J. Pharm. d'Anvers	Journal de Pharmacie. Organe de la Société de Pharmacie d'Anvers.
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
J. Phys.	Journal de Physique théorétique et appliquée. Paris. — 6. Serie: Journal de Physique et le Radium.
J. Phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.
J. Phys. Chim.	Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts. Von 1798 ab beginnender Untertitel der seit 1771 erscheinenden Observ. Mém. (von deren 44. Bande ab). Paris bis 1823. 52 Bände. — S. a. J. Chim. Phys.
J. Physiol.	The Journal of Physiology. London.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.
J. Proc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales.

Ir. Age	The Iron Age. New York.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe. St. Pétersbourg. S. a. Bull. soc. St. Pétersb.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of Science. Imperial University of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry. London. Von Bd. 37 (1918) ab besondere Seitenzählung in „Transactions" (bei den Referaten nicht besonders bezeichnet), „Review" (R.) und „Abstracts" (A.).
J. South Africa	The Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa. Johannesburg.
J. techn. Chem.	Journal für technische und ökonomische Chemie. 18 Bände. Leipzig 1822 bis 1833. Vorgänger des J. prakt. Chem.
J. Wash. Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences. Baltimore, Md.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande, unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie". Nürnberg 1824 bis 1834. 26 Bände.
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift. Dresden. Fortsetzung der Z. Chem. Ind. Koll.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. Stockholm.
Laboratory	Laboratory. London 1867. 2 Bände.
Landw. Jahrbb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher. Berlin.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.
L'Ind. électrochim.	L'Industrie Électro-Chimique. Revue mensuelle. Paris.
Lond. Edinb. Mag. J.	Siehe Phil. Mag. J.
Lum. él.	La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.
Lunds Årsskr.	Lunds Universitets Års-Skrift. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Acta Lund.
Maandbl. Nat.	Maandblad voor Naturwetenschappen.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Medd. Carlsb.	Meddelers fra Carlsberg Labor. S. a. Compt. rend. Carlsberg.
Medd. Grönl.	Meddelelser om Grönland.
Medd. Nobel	Meddelanden från K. Svenska Vetenskaps Akademiens Nobelinstitut. Uppsala.
Mém. Acad. Belg.	Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique.
Mém. Acad. Pétersb.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.
Mém. acad. sc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.
Mém. Eng. Kyoto	Memoirs Coll. Science Eng. Kyoto Imp. Univ.
Mém. phys. nat.	Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.
Mém. Proc. Manch.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society. (Manchester Memoirs.)
Mém. Soc. Liège	Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.
Met.	Metall.
Metall.	Metallurgie. Halle a. S. Von Oktober 1912 ab teils Met. Erz, teils Ferrum [s. diese].
Metallarb.	Metallarbeiter. Berlin.
Met. Chem. Engng.	Metallurgical and Chemical Engineering. New York. Fortsetzung von Electrochem. Ind. Vom 1. Juli 1918 (Bd. 19) ab: Chem. Met. Engng.
Met. Erz	Metall und Erz. Siehe Metall.
Met. Ind.	Metal Industry, entweder London (Lond.) oder New York (N. Y.).
Min. Eng. World	Mining and Engineering World. Chicago.
Miner. Mag.	Mineralogical Magazine und Journal of the Mineralogical Society. London. Von 1877 ab.

Pharm. C.-B. — Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.
Pharm. C.-H. — Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Berlin.
Pharm. J. — The Pharmaceutical Journal and Transactions. London.
Pharm. Post — Pharmaceutische Post. Wien.
Pharm. Rev. — Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans. — vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj. — Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. 1852 bis 1873, 22 Bände. S. a. Viertelj. prakt. Pharm.
Pharm. Weekbl. — Pharmaceutisch Weekblad. Amsterdam.
Pharm. Z. Rußl. — Pharmaceutische Zeitschrift f. Rußland. St. Petersburg.
Pharm. Z. — Pharmaceutische Zeitung. Berlin.
Philipp J. Sci. — The Philippine Journal of Science.
Phil. Mag. — Philosophical Magazine. London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag. J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder als Phil. Mag.
Phil. Mag. Ann. — The Philosophical Magazine and Annals. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J. — The London and Edinburgh (and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science. 1832 bis 1850, 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.
Phil. Trans. — Siehe Trans. Roy. Soc.
Phot. Arch. — Photographisches Archiv.
Phot. Corr. — Photographische Correspondenz.
Phys. Ber. — Physikalische Berichte.
Physikal. Z. — Physikalische Zeitschrift. Leipzig
Phys. Rev. — The Physical Review. Lancaster, Pa.
Pogg. — Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann (s. Wied. Ann.). Von 1900 ab von Drude, später von W. Wien und M. Planck (s. Ann. Phys.) fortgeführt.
Polyt. C.-B. — Polytechnisches Centralblatt. Berlin.
Polyt. Notizbl. — Polytechnisches Notizblatt. Frankfurt a. M.
Proc. Acad. Wash. — Proceedings of the National Academy of Sciences Washington.
Proc. Am. Acad. — Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Am. Inst. El. Eng. — Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. New York.
Proc. Am. Ir. — Proceedings of the American Iron and Steel Institute. New York.
Proc. Am. Phil. Soc. — Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.
Proc. Australas. — Proceedings of the Australasian Institute of Mining Engineers. Melbourne.
Proc. Birmingh. Phil. Soc. — Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.
Proc. Cambridge Phil. Soc. — Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
Proc. Chem. Soc. — Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Edinb. Soc. — Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
Proc. Frankl. Inst. — Proceedings of the Franklin Institute.
Proc. Ir. Acad. — Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.
Proc. Manch. Soc. — Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society.
Proc. Nat. Acad. — Siehe Proc. Acad. Wash.
Proc. Phys. Soc. — Proceedings of the Physical Society of London.
Proc. Roy. Soc. — Proceedings of the Royal Society of London.

Quart. J. Geol. Soc. — The quarterly Journal of the Geological Society. London.
Quart J. Sc. — The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series: siehe N. Quart. J. Sci.

Rad. — Le Radium. La radioactivité, les radiations et les sciences qui s'y rattachent. Paris.

Rass. Min.	Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica. Roma.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. Leiden.
Rend. fis. Nap.	Rendiconto dell' accademia delle scienze fisiche e matematiche. Napoli.
Rend. Ist. Lomb.	Rendiconte dell Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.
Rend. soc. chim.	Rendiconte della societa chimica italiana. Rom.
Rep. Brit. Assoc.	Reports of the Meetings of the British Association for the Advancement of Science. London.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Repert. anal. Chem.	Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe u. öffentl. Gesundheitspflege. Hamburg u. Leipzig.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris. [Bull. soc. chim.]
Report Pat. Invent.	Report of Patent Inventions. London.
Rev. Chim. anal. appl.	Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture. Paris.
Rev. chimica	Revista de chimica pura e applicada. Lissabon.
Rev. Chim. ind.	Revue de chimie industrielle.
Rev. él.	La Revue électrique. Paris.
Rev. Électrochim.	Revue d'Électrochimie et d'Électrométallurgie. Paris.
Rev. gén. Chim. pure appl.	Revue générale de Chimie pure et appliquée. Paris.
Rev. intern. falsif.	Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires.
Rev. Mét.	Revue de Métallurgie. Paris.
Rev. Mét. Extr.	Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Seitenzählung.
Rev. Min.	Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.
Rev. minera	Revista minera, metalurgica y de ingenieria. Madrid.
Riv. Miner.	Rivista di Mineralogia et Cristallographia italiana.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale. Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte über die Verhandlungen der (kgl.) sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Sc. Abstr.	Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie. St. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie. Halle 1817.
School Min.	The School of Mines Quarterly. New York.
Schrift. Marburg	Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Schw.	Journal für Chemie und Physik. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.
Sci. Proc. Dublin	The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society.
Sci. Rep. Tôhoku	Science Reports of the Tôhoku Imperial Society. Sendai, Japan.
Silikat	Silikat-Zeitschrift. Coburg.
Sitzungsber. . . .	S. a. Ber. . . .
Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.
Sitzungsber. Erl.	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Erlangen.
Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.	Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.

Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie. Helsingfors.
Staz. sperim. agrar.	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Modena.
St. Eisen	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Sv. Farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Vet. Akad. Handl.	Siehe K. Sv. Vet. Akad. Handl.
Tagebl. Naturf.	Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar und Jena. 1780 bis 1829, 50 Bände.
Techn. J. B.	vgl. Wagners Jahresber.
Tek. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm.
Tidskr. Kemi	Tidskrift for Kemi, Farmaci og Terapie. Kristiania.
Tidsskr. Phys. Kem.	Tidsskrift og Nyt Tidsskrift för Physik og Kemi. Kopenhagen.
Tr.	Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816. 25 Bände. S. a. N. Tr.
Trans. Am. Electrochem. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia.
Trans. Am. Inst. Met.	Transactions of the American Institute of Metals. Depew, N. Y.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Philadelphia.
Trans. Dubl. Soc.	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
Trans. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society. London.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.
Trans. N. Y. Acad.	Transactions of the New York Academy of Science. New York.
Trans. Proc. Can.	Transactions and Proceedings of the Royal Society of Canada. Ottawa, Ont.
Trans. Proc. Min.	Transactions and Proceedings of the Institution of Mining and Metallurgy.
Trans. Roy. Can.	Transactions of the Royal Canadian Institute. Toronto.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Upsala Årsskr.	Upsala Universitets Årsskrift.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
U. St. Geol. Surv. Bull.	Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins.
Verh. d. physik. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin. Fortsetzung von Verh. physik. Ges.
Verh. geol. Reichsanst.	Verhandlungen der (K. K.) Geologischen Reichsanstalt. Wien.
Verh. Ges. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. Leipzig.
Verh. physik. Ges.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882 bis 1892. S. a. Verh. d. physik. Ges.
Verh. russ. min. Ges.	Verhandlungen der russisch-kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.
Verh. Ver. Gewerbfl.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Verh. Ver. Heidelb.	Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg.
Verh. Ver. Rheinl.	Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens. Bonn.
Verh. Würzb.	Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.

Verslag Akad. Amst.	Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling, Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Veröff. Gesundh.	Veröffentlichungen des (kaiserlichen) Gesundheitsamtes Berlin.
Vidensk. Selsk. Forh.	Forhandlingar i Videnskabs-Selskabet. Kristiania.
Vidensk. Skr.	Videnskapsselskapets Skrifter. Mat.-Naturw. Klasse.
Viertelj. Chem. Nahrungsm.	Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Vorläufer von Z. Unters. Nahr.-Genußm.
Viertelj. ger. Med.	Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin u. öffentliches Sanitätswesen.
Viertelj. prakt. Pharm.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. München. S. a. Pharm. Viertelj.
Viertelj. Zürich	Siehe Züricher Vierteljahrsschr.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von WAGNER, später von FERD. FISCHER; seit dem 57. Jahrgange (für 1911) bearbeitet von P. F. SCHMIDT u. B. RASSOW. Leipzig. S. a. Techn. J. B.
Wchschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei. Berlin.
Wied. Ann.	Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
Wied. Beibl.	Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen. Leipzig.
Wien. Anz.	Siehe Anz. Wien. Akad.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin. Leipzig. — II. Referate, III. = Wirtschaftlicher Teil (später auch Ausgabe B.).
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische (später: und allgemeine) Chemie. Hamburg, dann Leipzig.
Z. Apparatenk.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.
Z. Baln.	Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurorthygiene.
Z. Bel.	Zeitschrift für Beleuchtungswesen, Heiz- und Lüftungstechnik. Berlin.
Z. B. H. Sal.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preußischen Staate. Berlin.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Calciumcarb.	Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation, Acetylen- und Kleinbeleuchtung. Berlin. Jetzt Carbid.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik (von 1858 bis 1862); dann (von 1863 bis 1864) „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Neue Folge [2] als „Zeitschrift für Chemie". Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. Chem. Ind.	Zeitschrift für Chemische Industrie.
Z. Chem. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden. Vom 13. Jahrgange (1913) ab: Kolloid-Z.
Z. compr. fl. Gase.	Zeitschrift für komprimierte u. flüssige Gase. Weimar.
Z. d. Geol. Ges.	Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Berlin. Von 1849 ab.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie (später: und angewandte physikalische Chemie). Halle. — I. Jahrg. (1894 bis 1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.
Z. Elektrot.	Zeitschrift für Elektrotechnik. Wien.
Z. exp. Path.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin. S. a. Z. ges. exp. Med.
Z. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. München und Leipzig.
Z. ges. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin. Von Bd. 24 (1921) ab statt Z. exp. Path.

Z. ges. Kohlens.	Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften. Halle. Berlin. Jetzt Z. Naturw.
Z. ges. Schieß.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. München.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.
Z. Instrum.	Zeitschrift für Instrumentenkunde. Berlin.
Z. klin. Med.	Zeitschrift für klinische Medizin. Berlin.
Z. Kryst.	Zeitschrift f. Krystallographie u. Mineralogie. Leipzig.
Z. Met.	Zeitschrift für Metallkunde. Berlin. Fortsetzung von Intern. Z. Met., deren Bandzählung sie mit Bd. 12 (1920) fortsetzt.
Z. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Leipzig.
Z. Naturw.	Zeitschrift für Naturwissenschaften. Organ des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen-Thüringen zu Halle a. S. Leipzig. [S. a. Z. ges. Naturw.]
Z. öffentl. Chem.	Zeitschrift für öffentliche Chemie. Plauen.
Z. österr. Ap.-Ver.	Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins. Wien.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie. Bis 1860. Leipzig.
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik. Braunschweig. Seit 1920.
Z. Physik	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig.
Z. physik.-chem. Unterr.	Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Berlin.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg, Berlin.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie. Berlin.
Z. Rübenz.	Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie. Berlin.
Züricher Vierteljahrsschr.	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.
Z. Ver. d. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin. Von 1857 ab.
Z. Ver. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins [für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein (später im Deutschen Reich)] der deutschen Zuckerindustrie. Berlin.
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Leipzig.
Z. Zucker. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Prag.

B. Andere Abkürzungen.

A. Alkohol.
a. a. O. am angeführten Orte.
abs. absolut.
Ae. Aether (Aethyläther).
Aeq. Aequivalent, Aequivalente.
äq. äquivalent.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
amkal. ammoniakalisch.
Am. P. Amerikanisches Patent.
anal. analytisch.
anorg. anorganisch.
At. Atom, -e.
Atm. Atmosphäre.
B. Bildung.
ber. berechnet.
Best. Bestimmung.
chem. chemisch.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf W. von 4°.
D_{qdm} Stromdichte auf 1 qdm Elektrodenfläche.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
dest. destilliert, destillieren.
Dm. Durchmesser.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
el. elektrisch.
elektrol. elektrolysieren, -t, elektrolytisch.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Engl. P. Englisches Patent.
Entw. Entwicklung.
entw. entwickelt, -n.
EP. Erstarrungspunkt.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Franz. P. Französisches Patent.
gef. gefunden.
gel. gelöst.
geschm. geschmolzen.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoziations-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
Konz. Konzentration, -ieren.
korr. korrigiert.
krist. kristallisiert, -en.
Krist. das Kristallisieren, die Kristallisation.
kristsch. kristallinisch.
l. löslich.
ll. leichtlöslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
magn. magnetisch.
mech. mechanisch.
mkr. mikroskopisch.
Mol. Molekül, -e.
mol. molar, molekular.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
n. normal. [z. B. $\dot{n}.H_2SO_4$.]
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
neutral. neutralisiert, -en.
O. Ohm.
org. organisch.
oxd. oxydiert, -en.
Oxd. Oxydation, Oxydieren.
oxdd. oxydierend.
phys. physikalisch.
Prod. Produkt.
% Prozent, wenn nicht anders angegeben: Gewichtsprozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.
Rk. Reaktion.
red. reduziert, -en.
Red. Reduktion, Reduzieren.
redd. reduzierend.
s. siehe.
s. a. siehe auch.
schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt.
Schm. Schmelzen, Schmelze.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. sieden, siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
SE. Siemens-Einheit(en).
sll. sehr leicht löslich.
spez. spezifisch.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Gewichts-Teil, -Teile.
techn. technisch.
Temp. Temperatur.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
Verd. Verdünnung, Verdünnen.
verd. verdünnt, verdünnen.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
vgl. vergleiche.
vgl. a. vergleiche auch.
Vol. Volumen, Volumina.
W. Wasser.
w. warm.
WE. Wärmeeinheit.
wl. wenig (schwer) löslich.
Wrkg. Wirkung.
wss. wässerig.
Wssb. Wasserbad.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zll. ziemlich leicht löslich.
Zus. Zusammensetzung.
zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge. Ausgenommen sind die oben vermerkten Fälle.

Inhalt

der zweiten Abteilung des vierten Bandes.

Blei und Verbindungen.





BLEI.

Grundlegende und zusammenfassende Arbeiten.

ARCHE. *Gewinnung der Metalle.* Heft 1. *Leipzig* **1888**.
AUSTIN, L. S. *Metallurgy of the common metals. London* **1908**.
BERZELIUS. *Gilb.* **40**, (1812) 166, 186; **46**, (1814) 131; *Schw.* **7**, (1813) 71.
BUCHHOLZ. *Bleioxyd und Salze desselben. Gehl.* **5**, (1805) 253.
GUILLAUME. *La metallurgie du plomb au Laurium. Paris* **1909**.
HOFMANN, H. O. *The metallurgy of lead.* 5. Aufl. *New York* **1899**.
INGALLS, J. R. *Lead smelting and refining; with some notes on lead mining. New York* **1906**.
KERL, B. *Die Oberharzer Hüttenprozesse. Clausthal* **1852**.
LAMBERT, TH. *Lead and its compounds. London* **1902**.
PERCY. *Die Metallurgie des Bleis.* (Aus dem Englischen.) *Braunschweig* **1872**.
RICHTER, K. *Zink, Zinn und Blei. Ausführliche Darstellung ihrer Eigenschaften und ihre Verarbeitung auf physikalischem und chemischem Wege.* 2. Aufl. *Wien* **1909**.
RIVOT. *Rapport du jury international de l'exposition univers. de 1867. Paris* **1868**, 5, 604.
SCHNABEL, C. *Handbuch der Metallhüttenkunde.* 2. Aufl. *Berlin* **1901**. Bd. 1.
THOMSON. *Bleioxyde. Gehl.* **4**, (1804) 92.
WALDECK. *Streifzüge durch die Blei- und Silberhütten des Oberharzes. Halle* **1907**.
WINKELBLECH. *Bleioxyde. Ann.* **21**, (1837) 21; *J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 227.

Das Metall.

Spezialübersichten, so weit notwendig, im Text.

I. Name. — Dunklen Ursprungs; stammt nach SCRRADER (*Sprachvergl.* **2**, 314; *Reallexikon* **3**, 96) wohl aus einer spanischen (oder nördlicheren?) Quelle. Mittelhochdeutsch *blî* (gen. *blîwes*), althochdeutsch *blîo* (für *blîw*) = altnordisch *blý*, germanisch *blîwa*. Ist nach PERSON (*Bezz.-Beitr.* **19**, 273) mit litauisch *blaivas* „licht, klar" verwandt. KLUGE (*Etymolog. Wörterbuch der deutschen Sprache*, 6. Aufl., **1899**, 48); WALDE (*Latein. Etymolog. Wörterbuch* **1906**); s. a. GRIMM (*Wörterb.* II, 87). BRAUNE (*Beitr. z. Gesch. der deutschen Sprache u. Lit.* **24**, 195) stellt es in Beziehung zu blau, HIRT (*Beitr.* **23**, 354) führt es auf *mlīwom* zurück und denkt dabei an einen durch Entlehnung vermittelten Zusammenhang mit dem griechischen *μόλιβος* und dem lateinischen *plumbum.* Siehe FR. L U. WEIGAND (*Deutsches Wörterbuch*, 5. Aufl., herausgegeb. von HIRT, **1907**). — *Plumbum* war bei den Römern lange Zeit sowohl die Bezeichnung für Blei wie für Zinn. Bei J. CAESAR (102 bis 44 v. Chr.) (Bellum gallicum V, 12) finden wir zum ersten Mal den Namen plumbum album für Zinn. Später unterscheidet dann Plinius (23 bis 79 n. Chr.) scharf zwischen dem plumbum album, candidum (Zinn) und dem plumbum nigrum (Blei). — Das *bedil* der Juden ist in der ältesten griechischen Uebersetzung des alten Testaments im 3. Jahrh. v. Chr. meist durch *κασσίτερος* wiedergegeben,

das man dann später mit Zinn übersetzte. Doch findet sich zuweilen in dieser Uebersetzung auch μόλιβος, was bei den Griechen zweifellos unser heutiges Blei bedeutete. — Die Alchimisten gaben dem Blei das Zeichen des Saturnus. Wie dieser ernst, finster, traurig und langsam, so ist auch das Blei aschefarbig, traurig und träge in seinem chemischen Verhalten. Wie der Saturn seine Söhne verschlingt, so zerstört und benagt das Blei alle Metalle. Nach ZIPPE (*Geschichte d. Metalle, Wien* **1857**); MUSPRATT (*Techn. Chemie*, **4**. Aufl., *Braunschweig* **1888**, I, 1487).

II. Geschichte. — Das Blei war den ältesten Kulturvölkern — den Aegyptern, Indern und Juden — schon frühzeitig bekannt. So wird es in den Hieroglyphen, LEPSIUS (*Ber. Berl. Akad.* [I] **1871**, 112) erwähnt, z. B. in den Tributlisten und Beuteverzeichnissen des größten der Pharaonen, Thutmes (Thutmosis) III. (1515—1461 v. Chr.). — Bei den Indern wird das Blei zuerst im Aetharvaveda genannt (*sîsa*). Es diente zu Amuletten, wegen seiner Schwere zum Spannen der Fäden beim Weben, zum Reinigen des Ag (daher sein Name *târacuddhikara*) und zur Darstellung von Mennige als Schminke. In späterer Zeit fand es in der Medizin Anwendung, unter anderem sonderbarerweise als ein die Verdauung förderndes Mittel. Auch wurde es von Zauberern benutzt, woher einer seiner 16 Namen (*jogîshta*) herrührt. — Die Juden erwähnen das Blei wiederholt in den heiligen Büchern (*ophereth, bedil*), so 2. Mos. **15**, 10). — Auch andere Völker Vorderasiens gebrauchten das Blei frühzeitig. Die Keilschriften erwähnen es. BECK (*Geschichte des Eisens*, I, 127). Herodot berichtet, Königin Nitokris habe die Quadern einer Brücke in Babylon „mit Eisen und Blei" verbunden. — Gewonnen wurde das Blei an zahlreichen Stellen der alten Welt. Umfassende Kunde davon geben uns die Werke der Griechen und Römer. Die Griechen gewannen das Blei als Nebenprodukt des Ag aus Bleiglanz. Die wichtigsten und ausgedehntesten Bergwerke waren die in Laurion (Arist. oecon., 1353 a). Ein Terrain von 20000 ha war durch 2000 Schächte und geneigte Stollen unterminiert. Nach CORDELLA's neuesten Berechnungen haben die Griechen bei einer 300jährigen Tätigkeit 2100000 t Werkblei erzeugt, entsprechend einem totalen Erzwert von 4 Billionen Francs. HOFMANN (*Das Blei bei den Völkern des Altertums, Berlin* **1885**). Nach neueren Analysen betrug der Gehalt der aufbereiteten Erze im Mittel höchstens 30% Pb und 2000 g Ag in 1 t Blei, während Roherze kaum 15% Pb aufweisen mochten. A. GOBANTZ (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **42**, (1894) 123; *N. Jahrb. Miner.* **1896**, I, 68). — Auch Blei von Makedonien wird erwähnt. [Literatur bei BLÜMNER (*Technologie u. Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern, Leipzig* 1887, IV, 89).] Ebenso dürften sich Kypern und Rhodos (Plinius XXXIV, 170, 175), Puteoli und Sicilien (Diosc. Mat. med. V, 102), Kilikien (Diosc. V, 100; Plinius XXXIV, 173), Pergamon (Bleigruben bei Ergasteria, Galen *simpl. med.* IX, 3, 22; XII, 230 K) mit der Bleigewinnung beschäftigt haben. Alle diese Orte waren Bezugsquellen für die Nebenprodukte des Bleis: Bleiglätte, PbS, Bleiweiß usw. Andere Bleilager in Griechenland waren auf Seriphos, Siphnos, Anaphe. FIEDLER (*Reise durch Griechenland*, II, 111, 336, 557) bei BLÜMNER. Auf Siphnos (Siphanto) fand man altes Treibherdmaterial und Bleiplatten. *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **35**, (1876) 95; HOFMANN; BLÜMNER. — War die Bleigewinnung bei den Griechen lokalisiert, so deckte Rom seinen Bedarf durch die Produktion aller Blei liefernden Länder. Die Hauptmenge wurde aus Spanien, Gallien und England bezogen. In Spanien (Hispania Terraconensis) steht obenan der kantabrische Distrikt (Plinius IV, 112; XXXIV, 138). Schon vor der Eroberung durch die Römer betrieben hier die Karthager in ausgedehntem Maße den Bergbau. Noch heute sieht man z. B. bei Constantine karthagische Bleigruben. HOFMANN. In Hispania Buetica werden besonders erwähnt die Bleibergwerke bei Castulo am Baetis (Strabo III, 148), ferner (Plinius XXXIV, 164, b) die von Oleastro, die Ovetanischen (vom heutigen Oviedo). Auch auf der Insel Capraria (einer Insel der Balearen nahe bei Maiorica) wurde (Plinius XXXIV, 164) Blei gewonnen. BLÜMNER. In Gallien waren die Hauptorte der Bleigewinnung: l'Argentière (Dep. Ardèche), Macôt (Dep. Savoie), Vialas (Logère, Dep. du Gard), St. Girons (Dep. Argière), Pontgibaud (Puy de Dôme), Saint-Avold (Moselle). DAUBRÉE (*Rev. archéol.* [2] **17**, 300) bei BLÜMNER. Bei Evreux, Lillebonne und Châlon fand man Blöcke feinen Bleis mit den Namen des Nero, Hadrian und Septimius Severus, die wahrscheinlich aus kaiserlichen Gießereien stammen. — In Britannien (Plinius XXXIV, 150) sind die Reste römischer Gruben (Bleiöfen und Bleibarren mit Inschriften von Britannicus bis Verus) noch an verschiedenen Orten kenntlich, so in Somersetshire, an den Mendighills, in West-Riding in Yorkshire und in Derbyshire. HOFMANN. Auch in Cumberland und Northcumberland, ebenso in Schottland gab es römische Gruben. CHALMERS (*Caledonia* III, (1824) 1, 55) bei HÜBNER; BLÜMNER. — In Deutschland sind Bleibergwerke im Lahn- und Siegtal, in Commern in der Eifel, am Franzberg bei Cull, in Wiesloch bei Heidelberg von den Römern betrieben worden. In den Bleischlackenhalden am Franzberg fand man römische Ziegel, Geräte und eine Münze von Claudius Gothicus. HOFMANN; FRANTZ (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **28**, (1880) 450); HAUPT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **42**, (1883) 290); DAUBRÉE (*Rev. archéol.* [2] **17**, 200); GURET (*Rhein. Jahrb.* **70**, 252); sämtlich bei BLÜMNER (*Technologie* IV, 91). — Auch im eigenen Lande haben die Römer den Bleibergbau betrieben. Reste alter Gruben sind auf

Sardinien gefunden worden, namentlich teilweise in der Provinz Iglesias. Blümner (*Technologie* IV, 90; nach *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, (1861) 435). — In den alten sardinischen Bleigruben soll man nach Leon Gouïn (*Notice sur les mines de l'île de Sardaigne*, 8), Blümner, karthagische Münzen gefunden haben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Karthager auch im eigenen Lande bereits den Bleibergbau betrieben haben. Haupt; Blümner.

Ueber die Gewinnung des Bleis aus seinen Ag-haltigen Erzen ist uns eine dürftige Nachricht bei Plinius erhalten: metalla plumbaria (Plinius XXXIII, 119); officinae plumbariae (Plinius XXXIII, 86; XXXIV, 175; CILVI, 8461). Nach Plinius (XXXIV, 159) wurde zuerst das sogen. stagnum, Werkblei, gewonnen, hieraus das Silber ausgeschieden und aus der zurückbleibenden galena, Bleiglätte, das Blei ausgeschmolzen. Blümner bei Pauly-Wissowa (*Real-Encyclopädie der klass. Altertumswissenschaft* 1897, V, 561). — Das Blei wurde nach Blümner [bei Pauly-Wissowa (dort auch für das folgende die Original-Literatur)] für künstlerische Zwecke nur selten verwendet: In Figuren als Votivgaben für Aermere; vielleicht auch zu Kinderspielzeug, Reiterfigürchen; der kleine bleierne Höcker; zu Aschenurnen; zu Sarkophagen; zu verschiedenen anderen Gefäßen [vgl. a. Overbeck (*Pompeji* 4, 621, Fig. 317); Baumeister (*Denkmäler des klass. Altertums* 1885)]; in der Landwirtschaft; in der Medizin und Kosmetik, zur Aufbewahrung von Salben und Fetten, zu Büchsen und Gefäßdeckeln. Weitaus die größte Menge des Bleis verwandten die Römer zu Wasserleitungsröhren („fistulae", im Gegensatz zu „tubuli", den tönernen Röhren). Man stellte die Röhren aus Platten her, welche um einen Kern gebogen wurden. Die Ränder hämmerte man aufeinander und verlötete sie dann äußerlich. Hofmann (*Das Blei bei den Völkern des Altertums*). Blei diente ferner als Beschwerungsmittel für Angeln und Netze (Kugeln oder Gewichte); zu Schiffsschrauben; als Bleilot der Zimmerleute und Maurer (*στάθμη*). Blümner (*Technol.* II, 234; mit Original-Literatur); zu Schleuderbleien [vgl. Henzen (*Ann. d. Inst.* 1853, 122); Vischer (*Kl. Schriften* II, 241); Droysen (*Griech. Kriegsaltert.*, 20); Schleuderblei (molybdis) bei den Griechen, Schleudereichel (glans missilis) bei den Römern], Blümner, Hofmann [beide auch mehr oder weniger Quelle für das folgende]; zu Hanteln, zu Bleigeißeln (plumbatae), zu Gebrauchsmarken (Spielmarken, Eintrittsmarken zu öffentlichen Schauspielen, kaufmännischen Stempel- und Warenmarken), den sogen. piombi (Kollektivbezeichnung tesserae), zu Schreibstiften (in runder Scheibenform), mit denen man sich die Linien vorzog; zu Schreibtafeln, besonders für Orakelfragen und -Antworten (in Dodona in reicher Zahl gefunden), für Verwünschungen, Beschwörungen usw. („Katadesmen, Fluchtafeln"); zur Befestigung von Tonfässern (Bleireifen), zum Flicken zerbrochener Tongefäße (Bleigeflecht), zum Zusammenhalten einzelner Teile bei Bauten (bleierne Dübel), Blümner (*Technol.* III, 96, mit Original Literatur); zum Löten, entweder rein oder mit Eisen legiert, besonders für Gegenstände aus „Erz" und Silber (Plinius XXXIII, 94; XXXIV, 158). Blümner (*Technol.* IV, 290). Plinius kennt zwei Arten von Pb-Sn-Legierungen: Stannum tertiarium, aus 2 T. Pb und 1 T. Sn, zum Löten und Dichten der Bleiröhren; stannum argentarium, aus gleichen Teilen Pb und Sn zusammengesetzt, als Lot für Bronze und Silber. Hofmann. Zum Reinigen von Gold und Silber („Abtreiben") (nach Theogn. 417; Luc. hist. conser. 34; Plinius XXXIII, 60), Blümner (*Technol.* IV, 133), Hofmann, wahrscheinlich auch von Kupfer. So enthalten z. B. in England gefundene Kupferblöcke, die aus römischen Gießereien stammen, Blei. Hofmann. Als Zusatz zur Bronze. Die Münzen der römischen Republik bis Augustus enthalten (neben Zinn) 4 % bis 29 % Pb. Auch verschiedene andere römische Bronzen (z. B. Spiegel, Schnallen, Nadeln, Statuen, Schwertklingen) weisen bis zu 24 % Pb auf. Blümner (*Technol.* IV, 182); Hofmann. [Vgl. a. *ds. Handb.* V, 1, 1309 ff.] In der Medizin, als Heilmittel, auch als Sympathiemittel (Pb-Platten oder -Bleche, die auf dem Körper getragen wurden). Blümner (*Technol.* I, 51). — Die *Bleiglätte* (molybditis) wurde zu Salben verwendet. Blümner (*Technol.* IV, 154, 159); Hofmann; auch als Zusatz zum Glase (griechische Gläser enthalten Pb z. T. in beträchtlichen Mengen). Hofmann. Das *Bleiweiss* (*ψιμύθιον*, cerussa) fand Anwendung in der Tafelmalerei. Blümner. Im Gemisch mit Gips und fl. Pech diente es als Rostschutz-Anstrich für Eisenteile. Hofmann. Starke Verwendung fand Bleiweiß als Schminke. Die besten Sorten kamen aus Rhodos, Korinth und Lakedaimon, geringere von Dikaiarchia (Puteoli). [Als zusammenfassende Darstellung vgl. neben Hofmann besonders Blümner bei Pauly-Wissowa (*Real-Encyclopädie der klass. Altertumswissenschaft, Stuttgart* 1897, V, 561 bis 564) und Bapst (*Rev. archéol.* [3] 1, 100); s. a. Baumeister (*Denkmäler des klass. Altertums, München und Leipzig* 1885).]

Nach der Völkerwanderung wurde zunächst in Spanien der Bergbau wieder aufgenommen, wahrscheinlich von den Arabern. In Deutschland wurden jedenfalls zuerst die alten römischen Gruben wieder in Betrieb gesetzt, so Markirch im Elsaß 635, im Münster-, Schönau-, Todtnauer- und Oberrieder Tale und bei Hofsgrund im Schwarzwald 1028, Ems und Holzappel an der Lahn 1158, Bleialf in der Eifel im 11. Jahrhundert, Mechernich, Stolberg und Bensberg im 13. Jahrhundert. Blömecke (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 48, (1889) 14). 1583 beginnt der bergmännische Betrieb der Bleiberge von Commern.

Im Harz wird 968, in Schlesien bei Beuthen und Scharley 1230 der Bergbau eröffnet. Die Blütezeit des Bergbaues bei Altenberg in Niederschlesien, woselbst arsenhaltige Erze abgebaut wurden, fällt in die Mitte des 13. Jahrhunderts. 1526 wird mit dem Bleierzbergbau bei Tarnowitz begonnen. 1786 läßt Friedrich II. daselbst die Friedrichshütte errichten. 1162 bis 1170 wurden die kiesigen Bleierzgänge im Freiberger Reviere fündig. H. Ermisch (*Das sächs. Bergrecht. Leipzig* **1887**, XVI). Der Aufschwung des Freiberger Bergbaues beginnt mit dem Jahre 1181. Ueber ein eigenartiges Bleivorkommen im sächsischen Erzgebirge berichtet Petrus Albinus (*Meyssenische Bergchronik* **1589**). Ueber den Stand der Metallurgie des Bleis am Anfang des 16. Jahrh. gibt Georg Agricola (*De re metallica*) [übers. von Bechius (*Vom Bergwerk* XII Bücher, **1557**)] ausführlichen Bericht. 1795 bis 1870 ist die letzte große Blütezeit des Freiberger Bergbaues. — In Böhmen bei Przibram und jedenfalls auch in Mähren bei Iglau wird seit 753 Blei-Silberbergbau betrieben. — Der älteste Bergbau im mittleren Europa ist der zu Schemnitz (Ungarn). Er soll schon um Christi Geburt herum unter den Quaden zu „Vania" bestanden haben. 745 wurden die Betriebe von den damals eingewanderten Slaven in Besitz genommen und fortgesetzt. Nach M Much (*Z. Deutsch-Oesterr. Alp.-Ver.* **1902**) ist in den Alpen wahrscheinlich schon im 1. Jahrtausend v. Chr. Bleibergbau betrieben worden. In den Gräbern von Hallstatt fand sich Blei in Form von Stäbchen oder Draht, als Rand an Kesseln und Eimern aus Bronze; und auch in dem Grabhügelfelde von Frögg bei Velden am Wörthersee wurde eine Menge Figürchen aus Blei gefunden. Das Blei dürfte von Bleiberg, Rossegg oder Gurina im Gailthale stammen. Much. — Im Kaukasus wurden 446 bis 449 zu Sadon silberhaltige Bleierze gewonnen. — In Japan soll Bleibergbau seit Mitte des 8. Jahrh. betrieben werden. — Frankreich gewinnt Blei ungefähr seit 1815, Belgien seit 1840. — In den Vereinigten Staaten kennt man Bleilager im Mississippital schon seit 1658. Ein regelrechter Bergbaubetrieb wurde erst 1790 bei Dubuque eröffnet. Schoolcraft (*Narrative Journal of Travels, Albany* **1828**, 348) bei Ch. L. Henning (*Die Erzlagerst. der Ver. Staaten von Nordamerika, Stuttgart* **1911**, 200). 1810 folgen die reichen Gruben in Ober-Louisiana und am Missisippi.

Zu Ausgang des Mittelalters sind im mittleren Europa noch überall niedrige Schachtöfen (Krummöfen) im Gebrauch. Aus ihnen entstehen die Halbhochöfen. Dann folgen die Hochöfen, die 1767 auf dem Oberharz eingeführt wurden. Das Schmelzen im Hochofen erfand 1585 Barthel Köhler in Freiberg. — Flammöfen wurden nach Agricola in Ungarn und in Polen schon im 16. Jahrhundert benutzt. Geheizt wurde mit Holz in einem vom Herde abgesonderten Feuerraume. 1640 empfiehlt der Priester Alvaso Alonso Barba in seinem zu Madrid erschienenen Werke „El arte de los metalles" die Benutzung von Flammöfen, „Homos de reberberacion", 1696 wird der erste Flammofen oder Windofen in Schneeberg (Erzgebirge) gebaut, „um aus Kobald Silber zu schmelzen". 1698 wird der Flammofen durch den Dr. med. und Chymicus Wright in Gemeinschaft mit einem Goldschmid und einem Dritten, Unbekannten, in England eingeführt. Schlüter (*Gründlicher Unterricht von Hüttenwerken* **1738**). Bereits 1678 hatte Lord Grandison, 1690 John Hodges ein Patent genommen, um Bleierze im Flammofen mit Steinkohle zu schmelzen. Der Alchimist und Leibarzt des Kurfürsten von Mainz Joachim Johann Becher (1635 bis 1682) rühmt sich in seinem „Alphabetum minerale", als erster das Schmelzen von Zinn und Erz mit der Flamme der Steinkohlen in Cornwallis eingeführt zu haben. 1712 wurden am Harz Treiböfen mit abgesondertem Feuerraum gebaut. 1713 wurde ein Flammofen zum Rösten der Erze in Goslar errichtet. Der Vorschlag, die Bleierze auch im Flammofen zu verschmelzen, kommt aber nicht zur Ausführung. In dieser Zeit ist noch ein eigentümlicher Prozeß, das „Steintreiben", in Gebrauch: Der Stein wurde im Treibofen mit dem Gebläse entschwefelt, ein Teil des Bleis fiel als Werkblei; der zum Teil entschwefelte Stein ging dann wieder zur Schmelzarbeit. Bis zur Einführung der Flammofenbetriebe mit Steinkohlenfeuerung vergingen in Deutschland fast noch 100 Jahre. Mehr als 150 Jahre dauerte es aber, bis man den Flammofen endgültig in Betrieb nahm.

Die Vereinigten Staaten von Amerika, Spanien und Deutschland sind gegenwärtig die am meisten Blei produzierenden Länder. In den Vereinigten Staaten beginnt die Entwicklung in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts; der gewaltige Aufschwung der Produktion setzt aber erst mit den siebziger Jahren ein. Die wichtigsten Produktionsstätten sind Südost-Missouri und das Gebiet des Coeur d'Alene, Henning (*a. a. O.*, 202), ferner Nevada (Eureka-Bezirk), Colorado (Leadville usw.) und das südliche Utah (Tintic und Park City-Distrikt). Die Blei-Silberlager von Nevada wurden 1869, die zu Leadville (Colorado) 1874, die von Utah 1863 entdeckt. [Ueber andere Lager vgl. Abschnitt III, A, γ).] Auch Canada liefert seit etwa 10 Jahren ständig wachsende Mengen Blei. — In Mexiko wurden 1878 die silberhaltigen Bleierze der Sierra Mojada, Cohanila, aufgefunden; die technische Ausbeutung begann erst 1890. In Neu-Süd-Wales in Australien wurde 1883 die — heute so berühmte — Lagerstätte am Broken Hill entdeckt. — In Spanien kommt für die Bleigewinnung besonders der reiche Bezirk Linares in der Provinz Jaen im östlichen Teile der Sierra Morena in Frage. Schon die alten Phönizier, Karthager und Römer hatten dort Bergbau betrieben.

1889 war die Glanzzeit von Linares. BECK (*Lehre von den Erzlagerstätten*, 2. Aufl., *Berlin* 1903, 253). Spaniens Aufschwung beginnt 1843, in welchem Jahre die im Altertum so ergiebigen Gruben von Karthagena (in der Sierra Almagrera) wieder in Betrieb gesetzt wurden. Vielfach wird noch in ziemlich primitiver Weise mit Zugschachtöfen gearbeitet. — In Deutschland stieg die Leistungsfähigkeit der Oefen von 62 % auf 92 % mit Einführung (1864) der mehrformigen Schmelzöfen (des „Rachetteofens") und der Rundschachtöfen von Pilz (1865) und von KAST (Anfang der siebenziger Jahre des vorigen Jahrhunderts). Für die sächsischen Hütten hatte der Pilz'sche Ofen den Erfolg, daß man in ihm noch ganz arme Erze mit Vorteil schmelzen konnte, und daß infolgedessen der Flammofenprozeß beseitigt wurde. — Der in Altena am Harz zuerst eingeführte Rachette-Ofen ist typisch geworden, namentlich für die Oefen der großen amerikanischen Bleihütten. Einer der größten dieser Art ist auf dem Globe Smelting Work in Colorado in Betrieb. Vgl. B. NEUMANN (*Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, Halle* **1904**, 128); DAMMER (*Handb. chem. Technologie*).

III. Vorkommen. A. *Mineralien und Erze.* a) *Gediegenes Blei.* — Aeltere Angaben über das V. von metallischem Blei bis 1854 s. bei NÖGGERATH (*Z. d. Geol. Ges.* **6**, (1854) 678). Außerdem wurde gediegenes Blei gefunden in einer Meteoreisenmasse der Wüste Tarapaca, GREG (*Phil. Mag.* [4] **10**, 12; *J. B.* **1855**, 1028), DESCLOIZEAUX (*Compt. rend.* **41**, (1855) 490); in Zomelahuacan in Mexiko, NÖGGERATH, WÖHLER (*Ann.* **100**, 127; *J. B.* **1856**, 829); im Basalttuff von Rautenberg in Mähren, VON REICHENBACH (*Verh. geol. Reichsanst.* **1859**, 53; *J. B.* **1859**, 769); bei Pajsberg in Wermland, IGELSTRÖM (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 25, 21; *J. B.* **1866**, 912); am Lake superior, CHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] **31**, 176; *J. B.* **1866**, 913). Ueber angeblich gediegenes Blei von Madeira s. die von NÖGGERATH (*N. Jahrb. Miner.* **1861**, 129; *J. B.* **1861**, 967) mitgeteilten Beobachtungen von REISS. Auf einigen Gold-Seifen am Ural, besonders auf denen von Jekaterinburg, auch im nordöstlichen Teil des Altai'schen Bergwerks-Distrikts, VON HINGEMANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 2, (1854) 413; *N. Jahrb. Miner.* **1855**, 837); in der Kirgisen-Steppe in kleinen Platten und Körnern in Hornstein eingewachsen zusammen mit Baryt und Cerussit auf der Grube Bogoslowskoi im Distrikt Kaskalnisk, N. v. KOKSCHAROFF (*Materialien zur Mineralogie Russlands* VI, 236; *N. Jahrb. Miner.* **1875**, 873); auf der Insel Nios (Niederl. Ost-Indien), R. EWERWIJN (*Jahrboek van het Mijwezen in Nederlandish-Oost-Indie* **1**, (1872); *N. Jahrb. Miner.* 1874, 99); zu Maulmain in Burma, in Hohlräumen von Weißbleierzkristallen, F. R. MALLET (*Miner. Mag.* 5, (1884) 336; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, II, 5); in der Grube Jay Gould, Altusus County, Idaho, in Bleiglanz eingeschlossen, W. P. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 25, (1883) 161; *N. Jahrb. Miner.* **1884**, I, 198); zu Franklin Furnace, N. J., zusammen mit Roeblingit, Cu, Granat, Axinit, Phlogopit und anderen Mineralien, spärlich in äußerst dünnen Blättchen auf Spalten, W. M. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, (1898) 187; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, I, 405); als Begleitmineral in den dortigen Zinkgruben, S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 227); ungefähr 56 km südlich von Saric (Sonora, Mexiko) in dünnen Schuppen von etwa 25 mm Länge, C. W. KEMPTON (*Science* **21**, 345; *N. Jahrb. Miner.* **1894**, I, 252); auf der Grube „Sjögrafran" im Kirchspiel Grythyttan (Gouvernement Oerebro, Schweden) im Neotokit oder in einem neotokitartigen, noch nicht näher untersuchten Mineral, in Form von sehr feinen zusammenhängenden Häuten von mehreren mm Ausdehnung und als zerstreute Blättchen. IGELSTRÖM (*Geol. Fören.* 9, (1889) 36; *Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 22; *N. Jahrb. Miner.* **1902**, II, 53). In Pajsberg und Långbanshyttan Kristalle, bei Jakobsberg unweit Nordmarken unregelmäßige Massen. G. FLINK (*Ark. Kemi* **3**, (1908) Nr. 11, 1; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 527). Ohne As und Sb, nur mit Spuren von Au und Ag in beträchtlicher Menge als Kügelchen und Plättchen in Goldseifen zu Parapara, Collingwood County, Neu-Seeland. J. PARK (*Trans. New Zealand Inst.* **35**, (1902) 403; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 407).

b) *Bleiverbindungen.* — Einfluß der Beschaffenheit des Nebengesteins auf den Gehalt von Bleierzen an Ag: EUGEN SCHULZ (*Glückauf* 47, (1911) 577).

α) Uebersicht. — Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Bleimineralien werden unter den Verbb. von Pb mit den einzelnen Elementen behandelt. Hier folgt eine alphabetische Uebersicht mit Angabe der Zus. und der hauptsächlichsten V. Die Synonyma sind gleichfalls aufgenommen; bei ihnen wird durch „S." auf die gebräuchlichste Benennung verwiesen.

Achrematit: Wahrscheinlich Gemenge von Mimetesit und Bleimolybdat. Grube Guanaceré (Chihuahua, Mexiko). — *Aciculit*: S. Nadelerz. — *Aikinit*: S. Nadelerz. — *Alaskait*: $Bi_2S_3(Cu_2.Ag_2.Pb)S$. Mount Sneffels (Colorado). — *Alisonit*: $PbS,3Cu_2S$. Oder Gemenge. Coquimbo. — *Altait*: S. Tellurblei. — *Andorit*: $3Sb_2S_3,2PbS,Ag_2S$. Felsöbánya (Ungarn), Oruro (Bolivia). — *Anglesit*: S. Vitriolbleierz. — *Antimonbleiblende*: S. Boulangerit. — *Aräoxen*: $(Zn.Pb)_3(V.As)_2O_8$. Auf Klüften des Buntsandsteins bei Dahn unfern Niederschlettenbach (Rheinbayern). — *Arequipit*: Soll PbO, SiO_2, Sb_2O_5 und H_2O enthalten.

Victoria-Grube, Mt. de la Trinité bei Tibaya, Prov. Arequipa (Peru). — *Arsenomelan*: $2PbS,As_2O_3$ mit Binnit im Dolomit des Binnentals, Schweiz.

Barysilit: $Pb_3Si_2O_7$. Harstigsgrube bei Pajsberg in Wermland (Schweden). — *Baumhauerit*: $4PbS,3As_2S_3$. — *Bayldonit*: $(Cu.Pb)AsO_4,CuOH,{}^1/_2H_2O$. Cornwall (England). — *Beegerit*: $Pb_6Bi_2S_9$. Baltic-Gang in Park Co. und Grube Treasury Vault in Colorado. — *Beresovit*: $Pb_2,2Pb_2O,3CrO_4,CO_3$. Beresowsk, Ural (Gouv. Perm). — *Beudantit*: $3Pb,13FeO,5SO_4,3PO_4,12H_2O$. Horhausen (Rheinprov.), Dernbach (Nassau), Glandore bei Cork (Irland). — *Bindheimit*: S. Bleiniere. — *Bjelkit*: $Bi_2Pb_2S_5$. Identisch mit Cosalit. — *Blättererz*: $Pb_{10}Au_2Sb_2Te_6S_{15}$. (Zus. nicht konstant.) Nagyag u. Offenbánya. — *Blättertellur*: S. Blättererz. — *Bleiantimonglanz*: $PbSb_2S_4$. Wolfsberg (Harz), Grube Ludwig bei Hausach (Baden), Brobdignag-Grube (Colorado). — *Bleiarsenglanz*: $PbAs_2S_4$. S. Arsenomelan. — *Bleibismutit*: S. Cosalit. — *Bleierde*: Gemenge von Weißbleierz mit CaO, Thon, Fe_2O_3 usw. — *Bleiglätte*: PbO. Zomalahuacau und am Popocatepetl in Mexiko, zugleich mit gediegenem Blei und Bleiglanz. — *Bleiglanz*: PbS. S. unter β). — *Bleigummi*: Mit Pb, Al, P_2O_5, H_2O, auch meist Cl und SO_3 in geringen Mengen. (Gemisch?). Poullaouen (Bretagne), Nussière bei Beaujeu (Rhône-Dep.), Canton-Grube (Georgia). Aus Auelgoat (Bretagne) jedenfalls Gemenge von Hitchcockit und Pyromorphit. E. G. Hartley (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 118). — *Bleihornerz*: $PbCl_2,PbCO_3$. Matlock und Cromford in Derbyshire (England), Gibbus, Montevecchio und Monte Poni (Sardinien), Tarnowitz (Schlesien), Laurion (Griechenland), Caracoles (Chile). — *Bleilasur*: S. Linarit. — *Bleiniere*: PbO,Sb_2O_5,H_2O. Zersetzungsprodukt anderer Antimonerze. Nertschinsk (Sibirien), Lostwithiel (Cornwall), Horhausen (Rheinprov.), Prov. Secret Cañon (Nevada). — *Bleiocker*: S. Bleiglätte. — *Bleisilbergoldtellurid*: Kogrube in Wermland (Schweden). — *Bleiwismutglanz*: S. Cosalit. — *Boleit*: 3[Pb(OH)Cl,Cu(OH)Cl],AgCl. Boléo (Niedercalifornien), Broken Hill (Australien). — *Boulangerit*: $Pb_5Sb_4S_{11}$. Molières, Dép. du Gard (Frankreich), Oberlahr u. Grube Silbersand bei Mayen (Rheinprov.), Wolfsberg (Harz), Przibram (Böhmen), Bottino (Toskana), Nertschinsk (Sibirien), Norafjeld (Lappland), Augusta-Grube (Colorado). — *Bournonit*: $Pb_2Cu_2Sb_2S_6$. Auf Erzgängen mit Kupferkies, Fahlerz, Bleiglanz, Zinkblende. Deutschland (Harz, Nassau, Rheinprovinz, Sachsen (Freiberg), Schlesien), Oesterreich (besonders Kärnthen), Ungarn (Kapnik) und Siebenbürgen, Italien (Piemont), Frankreich (Dep. Puy-de Dôme), England (Cornwall), Bolivia, Peru, Mexiko usw. — *Brackebuschit*: $R_3V_2O_8,H_2O$, worin R = Cu, Pb, Fe, Zn, Mn. Argentinien. — *Bröggerit*: Uranat. Johanngeorgenstadt (auf der Eliaszeche als sogen. Eliasit), Schneeberg, Joachimsthal und Przibram, Flatrock-Grube, Mitchell Co. (Nordcarolina). — *Brongniartit*: $2(Pb.Ag_2)S,Sb_2S_3$. Potosi.

Cacheutait: Mischungen von PbSe, CuSe und Ag_2Se. Cacheuta, Mendoga (Argentinien). — *Caledonit*: $(Pb.Cu)_2(SO_4)(CO_3)$. Leadhills (Schottland), Red-Hill in Cumberland (England), Rezbánya (Ungarn), Malacalzetta (Sardinien), Beresowsk (Ural). — *Caracolit*: $Na_2Pb(OH)SO_4Cl$. Grube Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama (Chile), bei Caracoles. — *Carminit*: S. Karminspat. — *Cerussit*: S. Weißbleierz. — *Chileit*: S. Vanadinkupferbleierz. — *Chiviatit*: $2PbS,3Bi_2S_3$. Chiviato (Peru). — *Chlorblei*: S. Cotunnit. — *Chromphosphat*: Wahrscheinlich Gemenge von Vauquelinit und Pyromorphit. — *Chromphosphorkupferbleispat*: Wahrscheinlich Gemenge von Vauquelinit und Pyromorphit. Beresowsk (Ural). — *Clausthalit*: S. Selenblei. — *Cleveït*: Wahrscheinlich verunreinigtes und durch Wasser verändertes Uranpecherz. Garta bei Arendal (Norwegen) im Feldspat. — *Corodanit*: $(Pb.Mn^{\cdot\cdot})Mn_3O_7$. Coronado-Gang im Clifton Morenzi-Distrikte, Arizona. — *Corongit*: Wasserhaltiges Bleisilberantimonit. Gruben Mogollon, Huancavelica und Empalme, Distrikt Corongo, Prov. Pallasca, und Parachaucha, Prov. Pomabamba (Peru). — *Cosalit*: $2PbS,Bi_2S_3$. Cosala, Prov. Sinaloa (Mexiko), Comstock-Grube in La Plata Co. und Alaska-Grube in Duray Co. (Colorado), Rezbánya (Ungarn). — *Cotunnit*: $PbCl_2$. Vesuv, als Fumarolenprodukt im Krater und in den Lavaströmen, Berg Challacolla, Distrikt Tarapacá (Chile). — *Cumengit*: Vielleicht identisch mit Percylith. — *Cuprodescloizit*: (Pb.OH)(Pb.Cu.Zn)VO_4. S. Luis Potosi (Mexiko). — *Cuproplumbit*: S. Kupferbleiglanz.

Daviesit: Ein dem Mendipit nahe stehendes Bleioxychlorid. Grube Beatriz, Sierra Gorda, Atacama (Chile). — *Dechenit*: $Pb(VO_3)_2$. Niederschlettenbach (Rheinbayern), schmale Trümmer in dunkelroten Letten des Buntsandsteins; Zähringen bei Freiburg i. Br., gelbrote Krusten auf Quarz; Kappel in Kärnthen. — *Descloizit*: (PbOH)(Pb.Zn)VO_4. Ajnadita, Grube Venus in der Sierra de Cordoba (Argentinien), auf Quarz; Grube Sierra Grande im Lake Valley, New-Mexiko; Yavapai Co. in Arizona; am Berg Obir in Kärnthen; nach W. H. Weed (*U. St. Geol. Surv.*, 22. ann. rep., II, 407; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 698) auf der Elkhorn-Grube, Jefferson Co., Montana. — *Diaphorit*: S. Schilfglaserz. — *Domingit*: $3PbS,2Sb_2S_3$. Domingo-Grube in Colorado. — *Dürfeldtit*: Bleisulfantimonit. Grube Irismachay bei Anquimarca, Prov. Cajatambo (Peru). — *Dufrenoysit*: $Pb_2As_2S_5$. Im Dolomit des Binnentals in Oberwallis (Schweiz); bei Hall (Tirol). — *Dundasit*: Aluminiumbleikarbonat. Dundas- und Herkules-Grube, Mt. Read (Tasmanien).

Ekdemit: Vielleicht $2PbCl_2,Pb_2As_2O_7$, identisch mit Heliophyllit. Långban in Werm-

land (Schweden), eingesprengt in gelben Calcit. — *Eliasit*: S. Gummierz. — *Embrithit*: Vielleicht $Pb_3Sb_2S_6$, nach Analyse eher $Pb_{10}Sb_6S_{19}$. Nertschinsk (Sibirien). — *Endlichit*: $Pb_5Cl[(As.V)O_4]_3$. Lake Valley in Sierra Co. (New-Mexiko). — *Epiboulangerit*: $Pb_3Sb_2S_8$. Altenberg (Schlesien). — *Eusynchit*: Wahrscheinlich $R_3(VO_4)_2$, worin R = Pb und Zn im At.-Verhältnis 3 : 4. Hofsgrund bei Freiburg i. Br., auf zelligem Quarz.

Federerz: S. Zundererz. — *Fiedlerit*: Wahrscheinlich kompliziert zusammengesetztes Bleioxychlorid. Laurion (Griechenland), in Höhlungen der antiken Bleischlacken, zusammen mit Laurionit. — *Fournetit*: Wahrscheinlich Gemenge von Bleiglanz mit anderen Erzen. — *Franckeit*: $Sn_2Pb_5Sb_2S_{12}$. Auf den Ganggebieten von Animas und Oruro (Bolivia). — *Fredricit*: 3.3 % Pb und 1.4 Sn führendes Ag-haltiges Fahlerz. Eisenschwarze Knoten im Geokromit von Fahlun (Schweden). — *Freieslebenit*: S. Schilfglaserz.

Galenit: S. Bleiglanz. — *Galenobismutit*: S. Cosalit. — *Ganomalith*: $Ca_4Pb_4(Pb.OH)_2(Si_2O_7)_3$. Långban und Jakobsberg in Schweden. — *Gelbbleierz*: $PbMoO_4$. Besonders auf Bleiglanzlagerstätten: Bleiberg und Kappel (Kärnthen), Berggießhübel (Sachsen), Höllental bei Garmisch-Partenkirchen (Oberbayern), Przibram (Böhmen), Rezbánya (Ungarn), Badenweiler (Baden), Sarrabus (Sardinien), am Comersee, Swinzowaja Gora (Kirgisensteppe), Zacatecas (Mexiko), Wheatley-Grube bei Phönixville (Pennsylvanien), Comstockgang (Nevada), Tecomah-Grube und Mount Nebo (Utah), im Silver-District, Juna Co. (Arizona), Broken Hill (Australien). — *Geokronit*: $Pb_5Sb_2S_8$. Silbergruben von Sala (Schweden), Meredo in Galicien (Spanien), Val di Castello bei Pietrasanta in Toskana (Italien). S. a. Kilbrickenit. — *Georgiadesit*: $3PbCl_2,Pb_3(AsO_4)_2$. In den Höhlungen von Bleischlacken in Laurion. — *Grünbleierz*: $Pb_5Cl(PO_4)_3$. Auf Bleierzlagerstätten, namentlich an deren Ausgehendem, als sekundäre B., aber auch einer rückläufigen Umwandlung in Bleiglanz fähig. Freiberg, Zschopau, Zellerfeld, Przibram, Bleistadt, Mies, Braubach, Ems, Schapbach, Poullaouen, Nertschinsk, Phönixville und Philadelphia (Pennsylvanien). — *Guitermanit*: $10PbS,3As_2S_3$ (?). Zuni-Grube bei Silverton, San Juan Co. (Colorado). — *Gummibleispat*: S. Bleigummi. — *Gummierz*: S. Gummi. — *Gummispat*: S. Bleigummi. — *Gummit*: $(Pb.Ca.Ba)SiCl_3O_{12},5H_2O$. Johanngeorgenstadt (auf der Eliaszeche als sog. Eliasit), Schneeberg, Joachimsthal und Przibram, Flatrock-Grube, Mitchell Co. (Nordcarolina).

Hedyphan: $(Pb.Ca.Ba)Cl(AsO_4)$. Långbanshytta (Schweden), auch bei Pajsberg (Schweden); Broken Hill (Australien). — *Heliophyllit*: identisch mit Ekdemit. Harstiggrube bei Pajsberg (Schweden). — *Henryit*: Gemenge von Tellurblei mit Pyrit. — *Heteromorphit*: S. Zundererz. — *Hitchcockit*: S. Bleigummi. — *Hornblei*: S. Bleihornerz. — *Huascolith*: Gemenge von Bleiglanz mit anderen Erzen (= Galena blendosa). Ingahuas, Prov. Huasco; Poderosa-Grube, Prov. Dos de Mayo (Peru), (wo es chumbe blanco or pavonado blanco genannt wird). — *Hutchinsonit*: PbS,As_2S_4 mit $(Tl.Cu.Ag)_2S,As_2S_3$. Schweiz. — *Hyalotekit*: Ba-Ca-Pb-Silikat. Långban in Wermland (Schweden). — *Hydroplumbit*: Vielleicht $3PbO,H_2O$. Zusammen mit Cerussit und Pyromorphit auf Bleiglanz. Fundort zweifelhaft, vielleicht Cumberland oder Leadhills. — *Hydrocerussit*: $Pb[Pb(OH)]_2[CO_3]_2$. Långban in Wermland (Schweden), als Umhüllung auf gediegenem Blei, Wanlockhead (Schottland), in Höhlungen von Bleiglanz.

Jamesonit: $Pb_2Sb_2S_5$. Auf Erzgängen in Cornwall (England), Nertschinsk (Sibirien), Wiltau (Tirol), Ungarn, Valentia d'Alcantura (Spanien), Brasilien, auf den Antimongruben in Sevier Co., Arkansas, auf der Montezuma-Grube in Nevada. In Japan bei Kuratani in Kaga, Tsugu in Mikawa, Hosokura (Provinz Rikuzen). KOTORA JIMBO (*J. Coll. Sci. Tokyo* **11**, (1899) 213; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 216). — *Iglesiasit*: Isomorphe Mischung von $PbCO_3$ mit $ZnCO_3$. Monte Poni bei Iglesias (Sardinien). — *Jordanit*: $Pb_4As_2S_7$. Imfeld im Walliser Binnental, im Dolomit mit Biumit, Dufreynosit und Skleroklas, sehr selten; Nagyag (Siebenbürgen).

Kampylit: $Pb_5Cl[(As.P)O_4]_3$. Wesentlich Mimetesit. Drygill in Cumberland (England), Badenweiler (Baden), Przibram (Böhmen). — *Karminspat*: $Pb_3(AsO_4)_2,10FeAsO_4$ (?). Horhausen (Rheinpreußen), auf Quarz und Brauneisenerz. — *Karyinit*: $(Na_2.Ca.Mg.Mn.Pb)_3(AsO_4)_2$. Långban in Wermland (Schweden), rein oder innig gemengt mit Calcit, Hausmannit und Berzeliit; scheint sich in Berzeliit umzuwandeln. — *Kentrolith*: $Mn_4Pb_3Si_3O_{15}$. Südliches Chile, mit Quarz, Baryt, Apatit, näherer Fundort unbekannt; Långban und Jakobsberg (Schweden). — *Kerasin*: S. Bleihornerz. — *Kerstenit*: S. Selenbleispat. — *Kilbrickenit*: $Pb_6Sb_2S_9$. Kilbricken Co. Clare (Irland). Meist als identisch mit Geokronit angenommen von der Zus. $10PbS,As_2S_3,Sb_2S_3$. — *Kobellit*: $2PbS,(Bi,Sb)_2S_3$. Vena (Schweden), mit Strahlstein, Kupferkies und Kobaltarsenkies; Silver Bell-Grube, Ouray (Colorado), mit Kupferkies und Baryt. — *Krokoit*: S. Rotbleierz. — *Kupferbleiglanz*: $2PbS,Cu_2S$ (isomorphe Mischung). Catuno in Aconcagna (Chile). — *Kupferbleispat*: S. Linarit.

Lanarkit: Pb_2SO_5. Leadhills in Lanarkshire (Schottland), mit Caledonit und Susannit, sehr selten; Sibirien; Harz; Biberweier (Tirol). — *Laurionit*: Pb(OH)Cl. Laurion (Griechenland), zusammen mit Phosgenit und Cerussit in Höhlungen der antiken Bleischlacken, auf die das Meerwasser ungefähr 2000 Jahre eingewirkt hat. — *Laxmannit*: S. Vauquelinit. — *Leadhillit*: $4PbSO_4,2CO_2,H_2O$. Leadhills (Schottland), Red Hill in Cumberland, Taunton in

Somersetshire, Matlock in Derbyshire, Grube Malo Calzetto, unweit Iglesias auf Sardinien (hier Maxit genannt), Gauby in Missouri, Nertschinsk in Sibirien, Cycladen-Insel Serpho; auch in den alten Bleischlacken von den Mendip Hills. — *Lengenbachit*: $6PbS(^2/_5Cu.^3/_5Ag)_2S, 2As_2S_3$. — *Lerbachit*: S. Selenquecksilberblei. — *Lillianit*: $Pb_3Bi_2S_6$. Vena (Schweden), mit Kobaltit und Kupferkies; Lillian-Gruben bei Leadville (Colorado), Ag-haltige Varietät, zusammen mit Bleiglanz. — *Linarit*: $(Pb.Cu)(OH)_2,(Pb.Cu)SO_4$. Linares (Spanien); Leadhills (Schottland); Caldbeck und Keswick in Cumberland (England); Schneeberg (Sachsen), selten; Gruben Aurora und Thomas in Dillenburg; Nassau a. d. Lahn; Schapbach (Baden), Badenweiler; Rezbánya (Ungarn); S. Giovanni (Sardinien); Kadainski-Grube bei Nertschinsk (Sibirien); Kara Oba im Bezirk Karkaralinsk; Grube Ortiz in der Sierra Capillitas (Argentinien); Chile; Jalisco (Mexico); Cerro Gordo-Gruben in Jnyo Co. (Kalifornien). — *Lossenit*: $9Pb(Fe.OH)(AsO_4)_6SO_4,12H_2O$. Laurion (Griechenland).

Malinowskit: Im Silberbleifahlerz mit verhältnismäßig geringem Kupfergehalte. Chile; Peru. — *Massicot*: S. Bleiglätte. — *Matlockit*: Pb_2OCl_2. Cromford bei Matlock (Derbyshire), auf Bleiglanz mit $PbCO_3$ und $CaFl_2$; Sublimationsprodukt der Vesuv-Eruption 1858. — *Maxit*: S. Leadhillit. — *Melanochroit*: S. Phönicit. — *Melanotekit*: $Pb_3Fe_4Si_3O_{15}$. Isomorph mit Kentrolith. Långban in Wermland, mit gelbem Granat, und Pajsberg (Schweden); Hillsboro (New-Mexiko). — *Mendipit*: $Pb_3O_2Cl_2$. Churchhill an den Mendip-Hills (Somersetshire), mit Bleiglanz; Grube Kunibert bei Brilon (Westfalen). — *Meneghinit*: $Pb_4Sb_2S_7$. Bottino bei Seravezza (Toskana), mit Bleiglanz, Boulangerit, Jamesonit; am Ochsenkopf bei Schwarzenberg (Sachsen), eingewachsen im Schmirgel; Goldkronach (Bayern); am Marble Lake in Ontario (Canada), mit Quarz und Dolomit als Ader im Gneiß. — *Mennige*: Pb_3O_4. Bleialf und Call (Eifel), Badenweiler, Weilmünster (Nassau), Rochlitz am Südabfall des Riesengebirges, Brilon (Westfalen), Granington Moor und Weardale (Yorkshire), Leadhills (Schottland), Insel Anglesea, Semeijnogorsk (Schlangenberg) in Sibirien, Bolanos (Mexiko). — *Mimetesit*: (Mimetit) $Pb_5Cl(AsO_4)_3$. (Z. T. Grünbleierz). Wheal Unity bei Redruth (Cornwall), Beer Alston (Devonshire), Rongliten Gill Drygill (Cumberland); Leadhills und Wanlockhead (Schottland); St. Prix (Dép. Saône), Villevieille bei Pontgibaud (Dép. Puy de Dôme); Kupfergrube von Bena de Padru nahe Ozieri (Sassari), D. Lovisato (*Atti dei Linc. Rend* [5] **13**, (1904) II, 43; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 57); Almodovar del Campo in der Prov. Murcia (Spanien); Långban (Schweden); Johanngeorgenstadt, Zinnwald, Badenweiler; Nertschinsk (Sibirien); Brookdale-Grube zu Phönixville (Pennsylvanien), Cerro Gordo-Gruben (Kalifornien), Zacatecas (Mexiko). — *Minium*: S. Mennige. — *Miriquidit*: Enthält PbO, Fe_2O_3, As_2O_5, P_2O_5, H_2O. Schneeberg (Sachsen), zusammen mit Kupferglanz, Rotkupfererz, Pyromorphit, Tobernit. — *Molybdänbleispat*: S. Gelbbleierz. — *Molybdomenit*: Wahrscheinlich Bleiselenit. In Cerro de Cacheuta, südöstlich von Mendoza (Argentinien), zusammen mit Chalkomenit und verschiedenen anderen Seleniden. — *Monimolit*: $(Pb,Fe,Mn)_3(SbO_4)_2$. Långban, mit Tephroit und Rhodonit, und Pajsberg (Schweden), mit Tephroit, Magnetit und Hedyphan. — *Mottramit*: $5(Pb.Cu)O.V_2O_5,2H_2O$. Auf Keupersandstein zu Alderley Edge und zu Mottram St. Andrew's in Cheshire (England).

Nadelerz: $PbCuBiS_3$. Beresowsk (Ural), bisweilen mit Gold verwachsen; Georgia (Nordamerika). — *Nadorit*: $PbClSbO_2$. Am Gebel Nador in Constantine (Algier), in Drusenräumen eines Galmeilagers im Nummulitenkalk. — *Nagyagererz*: S. Blättererz. — *Nagyagit*: S. Blättererz. — *Naumannit*: S. Selensilber; Selensilberblei. — *Nivenit*: Enthält UO_2,UO_3, PbO, ThO_2, N, J_2O_3 usw. In Llano Co. (Texas), auf einem Gadolinit-Lager.

Ochrolit: $Pb_6Cl_4Sb_2O_7$. Harstiggrube bei Pajsberg (Schweden), in Drusen, mit Baryt, Mimetit, Hämatit.

Palmierit: $K_4Na_2Pb_4(SO_4)_7$. — *Paralaurionit*: PbOHCl. — *Partzit*: Wasserhaltige Antimonite des Pb, Cu und Ag (vielleicht Gemenge der Oxyde mit Antimonocker). Blind Spring Mts., Mono Co. (Californien). — *Patrinit*: S. Nadelerz. — *Penfieldit*: $PbO,2PbCl_2$. Laurion (Griechenland), in den lange der Einw. des Seewassers ausgesetzt gewesenen antiken Schlacken. — *Percylith*: Pb(OH)Cu(OH)Cl. Sonora (Mexiko), in Begleitung von Gold; Caracoles (Chile), Würfel auf zersetztem Bleiglanz; Sierra Gorda in Atacama (Chile), mit Bleiglanz, wasserfrei; Süd-Afrika, mit Anglesit, Cerussit und Kerargyrit. — *Petterdit*: Bleioxychlorid. Britannia-Grube, Zeehan (Tasmanien). — *Phönicit*: $Pb_3Cl_2O_9$. Beresowsk (Ural), mit Krokoit, Vauquelinit, Pyromorphit und Bleiglanz. — *Phönikochroit*: S. Phönicit. — *Phosgenit*: S. Bleihornerz. — *Phosphorchromit*: Gemenge von Vauquelinit und Pyromorphit. — *Plagionit*: $Pb_5Sb_8S_{17}$. Wolfsberg (Harz), Wolfach (Baden), Goldkronau (Bayern), Arnsberg (Westfalen). — *Plattnerit*: S. Schwerbleierz. — *Pleonektit*; Hedyphan mit einer Spur Sb für As. Sjö-Grube in Oerebro (Schweden). — *Plumbiodit*: S. Schwartzenbergit. — *Plumbocalcit*: Kalkspat mit wechselndem Gehalt (3% bis 9%, selbst bis an 23%) $PbCO_3$. Leadhills und Wanlockhead (Schottland), Bleierz (Kärnthen), Provinz S. Luis (Argentinien). — *Plumbocuprit*: S. Kupferbleiglanz. — *Plumboferrit*: $(PbO,FeO,CuO).Fe_2O_3$ (?). Jakobsberg in Wermland (Schweden). — *Plumbogummit*: S. Bleigummi. — *Plumbomanganit*: Wahrscheinlich Gemenge von Bleiglanz mit anderen Erzen. — *Plumbonacrit*: S. Hydrocerussit. —

Plumboresinit: S. Bleigummi. — *Plumbostannit*: $Pb_2(Fe.Zn)_2Sn_2Sb_2S_{11}$ (ungefähr). Distrikt Moho, Prov. Huancané (Peru). — *Plumbostib*: $Pb_3Sb_2S_6$ (nach Analyse eher $Pb_{10}Sb_6S_{19}$). Nertschinsk (Sibirien). — *Plumosit*: S. Zundererz. — *Polysphärit*: $(Ca,Pb)Cl(PbO_4)_3$. Varietät des Pyromorphit. — *Polytelit*: $(Pb.Ag_2)_4Sb_2S_7$ mit $(Zn.Fe)_4Sb_2S_7$, ersteres etwas überwiegend. Grube Hoffnung Gottes und Himmelsfürst in Freiberg (Sachsen). — *Pseudoboleit*: $5PbCl_2,4CuO,6H_2O$. — *Pseudocotunnit*: $2KCl,PbCl_2$ (nicht sicher). Begleiter des Cotunnits. Resultat des Vesuvausbruches von 1872. — *Pyromorphit*: S. Grünbleierz.

Rafaelit: PbOHCl. — *Raspit*: Monoklines $PbWO_4$. Broken Hill (Australien); Sumidora (Brasilien). Vgl. Scheelbleierz. — *Rathit*: $3PbS,2As_2S_3$. Im Dolomit des Binnentales (Oberwallis). — *Rezbanyit*: $Pb_4Bi_{10}S_{19}$. Rezbánya (Ungarn), innig gemengt mit Kupferkies und Kalkspat. — *Röblingit*: $5CaH_2SiO_4,2(Pb.Ca)SO_4$. Franklin Furnace (New Jersey), im axinitführenden Kontakt-Granatfels am Granit. — *Rotbleierz*: $PbCrO_4$. Beresowsk, Mursinsk und Nishni Tagilsk (Ural), auf Quarzgängen im zersetzten Granit mit Bleiglanz; auf Gangquarz im Talkschiefer zu Congonhas do Campo (Brasilien), zu Labo auf der Insel Luzon (Philippinen); im Vulture Distrikt in Maricopa Co. (Arizona), mit Vanadinit, Wulfenit; Adelaide-Grube im Dundas-Distrikt (Tasmania); früher in Letten zu Rezbánya (Ungarn).

Sartorit: S. Bleiarsenglanz. — *Schapbachit*: $(Pb.Ag_2)_2Bi_2S_5$. Friedrich-Christiangang im Schapbachtal (Baden). — *Scheelbleierz*: Tetragonales $PbWO_4$ (vgl. Raspit). Zinnwald (Sachsen), Prov. Coquimbo (Chile), Manhan-Bleigrube bei Southampton (Massachusetts); Kupfergrube von Bena de Padru [s. Mimetesit]. — *Schilfglaserz*: $(Pb.Ag_2)_5Sb_4S_{11}$. Sehr selten. Freiberg, Felsöbánya (Ungarn), Hiendelaencina (Spanien). — *Schirmerit*: $(Pb.Ag_2)_3.Bi_4S_9$. Treasury-Grube in Park Co. (Colorado). — *Schwartzembergit*: $Pb_3O_2(J,Cl)_2$. Wüste Atacama, unweit der Hafenstadt Paposo, dichte oder erdige Krusten auf Bleiglanz; San Rafael-Grube (Bolivia); Sierra Gorda (Peru). — *Schwarzspiessglaserz*: S. Bournonit. — *Schwerbleierz*: PbO_2 oder Pb_2O_4. S. Plattnerit. Leadshills (Schottland); „As Jou Like"-Grube, Mullan, Coeur d'Alene Mts. (Idaho). — *Selenblei*: PtSe. Harzgerode, Tilkerode, Zorge, Lerbach und Clausthal (Harz); Reinsberg bei Freiberg; Rio Tinto-Gruben bei Sevilla (Spanien); Cerro de Cacheuta (Argentinien). — *Selenbleikupfer*: $(Pb.Cu_2)Se$(?). Zorgit. Zorge und Tilkerode (Harz), Glasbachgrund bei Gabel (Thüringer Wald). — *Selenbleispat*: $PbSeO_4$. Grube Friedrichsglück bei Hildburghausen (Thüringen). — *Selenkupferblei*: S. Selenbleikupfer. — *Selenquecksilberblei*: Wohl nur Gemenge von PbSe und HgSe. Lerbach und Tilkerode (Harz). — *Selenquecksilberkupferblei*: Wohl Gemenge von HgSe mit $(Pb.Cu_2)Se$. Harz. — *Selensilber* (*Selensilberblei*): Bleihaltiges Ag_2Se_2. Tilkerode (Harz). — *Seligmannit*: $3(Pb.Cu_2)S,As_2S_3$. Im Dolomit des Binnentals bei Oberwallis (Schweiz). — *Semseyit*: $Pb_7Sb_6S_{16}$. Felsöbanya (Ungarn). — *Skleroklas*: S. Bleiarsenglanz. — *Spiessglanzbleierz*: S. Bournonit. — *Stolzit*: S. Scheelbleierz. — *Sundtit*: S. Andorit. — *Susannit*: Sehr wahrscheinlich ein anscheinend optisch einachsiges Drillingsgebilde des Leadhillits. Susannengang bei Leadhills (Schottland).

Tarnowitzit: Aragonit mit isomorph zugemischtem $PbCO_3$ (bis zu 9 %). Friedrichsgrube bei Tarnowitz (Oberschlesien). — *Teallit*: $PbSnS_2$. Bolivien. — *Tellurblei*: PbTe. Stanislaus-Grube und Golden Rule-Grube, Calaveras Co. (Californien); Red Cloud-Grube, Bonedes Co. (Colorado); King's Mountain-Grube, Gaston Co. (North Carolina); Long Lake (Brit. Columbia); Grube Condoriaco in Coquimbo (Chile); Bontddu zwischen Dolgelly und Barmouth (Nordwales); Grube Sawodinskoi (Altai).

Urangummi: S. Gummit. — *Uraninit*: $(U.Pb_2)_3(UO_6)_2$. (Das Verhältnis von $U:Pb_2$ schwankt zwischen den Grenzen 14 : 1 und 8 : 1). Als Gemengteil granitischer Gesteine, meist kristallisiert, im Pegmatit: Halbinsel Änneröd („Bröggerit"), Elvestadt, Huggeäskilen bei Vandrjö, Arendal in Norwegen; auf der Insel Digelskär bei Oeregrund in Schweden; Branchville und Glastonbury in Connecticut; Mitchell Co. (Nord-Carolina); Marietta (Süd-Carolina); Llano Co. (Texas), auf einem Gadolinit-Lager („Nivenit"); Black Hawk, unweit Central City (Colorado), in großen Mengen; Bald Mountain-Distrikt, Black Hills (Süd-Dakota); mit Monazit in Ottawa Co., Quebeck (Canada). Meist derb auf Erzgängen mit Silber-, Blei- und Kupfererzen: Marienberg, Annaberg, Schneeberg, Johanngeorgenstadt (Sachsen), Joachimsthal, Przibram (Böhmen), Tincroft und Tolcarn-Gruben bei Redruth (Cornwall), Adrianopel (Türkei). — *Uranpecherz*: S. Uraninit.

Vanadinbleierz: S. Vanadinit. — *Vanadinbleispat*: S. Vanadinit. — *Vanadinit*: $Pb(VO_3)_2$. Berg Obir bei Windisch Kappel (Kärnthen); Haldenwirtshaus im Schwarzwald; Undenäs, Bölet (Schweden); Wanlockhead in Dumfriesshire (Schottland); Kupfergrube von Bena de Padru [s. Mimetesit]; Beresowsk (Ural); bei Sing Sing (New York); Juma Co., Pinal Co., Yavapai Co. (Arizona); Lake Valley in Sierra Co. und Georgetown (Neu-Mexiko); Bald Mountain-Grube bei Blawer Co. (Montana); Sierra de Córdoba (Argentinien); Zimapan (Mexiko); Süd-Afrika. — *Vanadinspat*: S. Vanadinit. — *Vanadit*: S. Descloizit. — *Vauquelinit*: $2(Pb.Cu)CrO_4$ (?). $(Pb.Cu)_3(PO_4)_2$. Beresowsk (Ural); Congonhas do Campo (Brasilien), erdige grüne Krusten im Rotbleierz; Wanlockhead und Leadhills (Schottland), dünne drusige Kruste auf Pyromorphit. — *Vitriolbleierz*: $PbSO_4$. Clausthal, Zellerfeld und Giezenbach

(Harz); Siegen (Westfalen); Schapbach, Badenweiler; Schwarzenbach und Mies (Kärnthen); Moravicza, Dognacska, Felsöbánya, Bossabánya (Ungarn); Leadhills und Wanlockhead (Schottland); Insel Anglesea, Wirksworth (Derbyshire), Alston Moor (Cumberland); Foudon (Granada); Iglesias und Monte Poni (Sardinien); am Comersee; Beresowsk, Nertschinsk (Sibirien); in Nord-Amerika: Wheatley's Grube in Phönixville (Pennsylvanien); Southampton (Massachusetts); Ronie (New York); Louisa Co. (Victoria); Curroll Co. (Maryland); Colorado (weniger häufig als Cerussit); Cerro Gordo-Gruben (Californien); Castle Dome-Distrikt, Yuma Co. (Arizona); Sierra Mojada (Mexiko); in großen Mengen.

Warsenit: S. Domingit. — *Weissbleierz:* $PbCO_3$. Häufig. In größeren Mengen z. B. in der Eifel, Spanien, Laurion, Altai, Transbaikalien, Mississippital. — *Weissgiltigerz, lichtes:* S. Polytelit. — *Wiltshireït:* Wahrscheinlich Bleisulfarsenit. — *Wismutsilbererz:* S. Schapbachit. — *Wölchit:* Oberflächlich zersetzter Bournonit. Wölch bei St. Gertrund im Lavanttal. — *Wolframbleierz:* S. Scheelbleierz. — *Wulfenit:* S. Gelbbleierz.

Youngit: Manganzinkbleisulfid.

Zinckenit: S. Bleiantimonglanz. — *Zorgit:* S. Selenbleikupfer. — *Zundererz:* $Pb_7Sb_8S_{19}$. Feinfaserige Varietäten des Jamesonit. Andreasberg, Clausthal (Harz).

β) Bleiglanz im besonderen. — In Afrika. Algier: Im Depart. bei Oued-Rehane, am Kontakt von Rhyolith und Gault; zu Zaccar-R'harhi bei Milianhe, im Neocom; zu Oued-Beni-Aza bei Blidah, in den Cenoman-Mergeln; bei Djebel-Ouarsenis; zu Bellona bei Tizi-Ouzon; auf den Kupfergruben von Tenès (Oued-Allelah), in Geoden von Dolomit und Eisenspath. Lacroix (*Minér. de la France* **1897**, II, 503). — In Constantine bei Philippeville, Djebel-Youssef (S. de Sétif); Cavallo (westlich von Djedjelli); Kandek-Chaon (südlich von Collo); zu Djebel-Taya bei Guelma, Ras-el-Arons; Souk-Ahras, Kef-Kanouna, Djebel-Frina, Meslouba. Lacroix. Vgl. A. Busat (*Compt. rend.* **21**, (1845) 879; *N. Jahrb. Miner.* **1848**, 229). — In Oran bei Glar-Rouban (südlich von Lalla-Maghuia und Sidi-Aramon); El-Ary (nordöstlich von Nemours); zu Tazonat bei Saint-Cloud; bei Saida und Kselna (nordwestlich von Frenda); bei Mazis (westlich von Lalla-Maghuia) und bei Djebel Filhaoncen (südöstlich von Nemours). Lacroix. — Tunis: Am Djebel-Reças, Djebel-Bon-Yuber, Djebel-Slata; bei Uhanghuet-Uef-Tont, Sidi-Youssef, H. Lacroix; am Djebel-Bu-Korein. J. Jankó (*Fölstani Közlöny* **20**, 26; *N. Jahrb. Miner.* **1892**, II, 24). — Am französischen Congo bei Mindouli. Lacroix. — Britisch Zentral-Afrika: In Zentral-Angoniland. (*Bull. Imp. Inst.* **3**, (1905) 133; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I. 237). — Deutsch-Südwestafrika: Bei Kalikontes am unteren Schwachaub; im Gebiet unter dem 20. Längengrade am rechten Ufer des Oranjeflusses, G. Gürich (*N. Jahrb. Miner.* **1890**, II, 105); im Norden des Hererolandes, bei Otavi. J. Kuntz (*Z. prakt. Geol.* **12**, (1904) 199, 402; *N. Jahrb. Miner.* **1906**, I, 233). — Nigeria: Guillemain (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 141). — Transvaal: Im Quellgebiet des Groot- und Aleris-Marico am nördlichen Steilabhang des westlichen Hoogevelds. G. A. F. Molengraaff (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 150; *N. Jahrb. Miner.* **1895**, I, 274). Südlich Zeerust. A. L. Hall u. W. A. Humphrey (*Transvaal Mines Geol. Surv.* **1910**).

In Amerika. Grönland: Im Süden bei Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik spärlich. G. Flink (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 641). — Kanada: In New-Brunswick, R. J. Hind (*Sonderber., Fredericton* **1865**; *N. Jahrb. Miner.* **1866**, 111); in Neu-Schottland, bei Cheticamp (Inverness County); Caledonia (Guysboro County); Smithfield (Hats County), E. Gilpin (*Trans. Nova Scot. Inst.* **10**, 248; *N. Jahrb. Miner.* **1902**, I, 362); in Zentral-Hastings-Land, Ontario. J. v. Lewis (*Econ. Geol.* **1906**, I, 682; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, I, 247). — Vereinigte Staaten: In *Arizona* im Silver- und Vulture-Distrikt, B. Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **22**, (1881) 198; *N. Jahrb. Miner.* **1883**, I, 13), im Globe-Copper-Distrikt. Fr. L. Ransome (*U. St. Geol. Surv. Professional paper* **12**, (1905); *N. Jahrb. Miner.* **1905**, I, 442); Dana (*Miner.* **1892**, 50). In *Californien*, in Mariposa, Calaveras, Nevada, sehr verbreitet, A. Blake (*Annotated Catalogue of the principal mineral species hitherto recognized in California and the adjoining states and territories, Sacramento* **1866**, 31; *N. Jahrb. Miner.* **1867**, 195); südlich von La Paz in Niederkalifornien. A. de Castillo (*Z. B. H. Sal.* **14**, (1866) II, 105; *N. Jahrb. Miner.* **1867**, 112). In *Colorado* in dem Elk-Gebirge, F. V. Hayden (*Annual Rep. U. St. Geograph. Surv. of the Territories, embracing Colorado and Parts of adjacent Territories, for the year 1874, Washington* **1876**; *N. Jahrb. Miner.* **1876**, 964); bei Idaho Springs, J. Ohley (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 60; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, I, 405); bei Leadville. L. D. Ricketts (*The ores of Leadville, Princeton* **1883**; *N. Jahrb. Miner.* **1884**, I, 199), Dana. In *Connecticut*, bei Middletown, Dana, bei Brockfield. G. Leonhard (*Topograph. Miner. der Ver. Staat. von Nord-Amerika*; *N. Jahrb. Miner.* **1849**, 803). In *Idaho* im Grubenort „Mineral" (4 Meilen östlich von Seralle River). H. W. Turner (*Econ. Geol.* **3**, (1908) 493; *N. Jahrb. Miner.*

1909, II, 81). In *Illinois*, bei Cave in Rock. G. LEONHARD. Im oberen *Mississippital.* H. F. BAIN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **255**, 75; *N. Jahrb. Miner.* **1906**, II, 180). In *Jowa*, in der Nähe von Dubesque. A. G. LEONHARD (*Jowa Geol. Surv.* **6**, (1896) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1898**, I, 74). In *Kentucky*, im Westen im oberen Missisippital. E. O. ULRICH u. W. ST. T. SMITH (*U. St. Geol. Surv. Professional Papers* **36**; *N. Jahrb. Miner.* **1906**, II, 180). In *Massachusetts*, bei Leverest und bei Sterling, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 812), bei Southampton und bei Newberyport. DANA. In *Michigan*, in der Gegend des Chocolate River, sowie im Lake Superior Kupfer-District. AL. WINCHELL (*Geol. Map of Michigan, Philadelphia* **1866**; *N. Jahrb. Miner.* **1868**, 99), DANA. In *Missouri*, in Washington, Sefterson, Madison, (analog in Illinois, Jowa und Wisconsin), G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 811), DANA; St. François und Washington County. E. R. BUCKLEY (*Missouri Bureau of Geology a. Mines* 9, (1909), T. I u. II). In *Montana*, im Castle Mountain Mining-District, W. H. WEED u. L. V. PIRSSON (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **139**, (1896); *N. Jahrb. Miner.* **1899**, I, 278), in den Little Belt Mountains. W. H. WEED (*20. Ann. rep. U. St. Geol. Surv.*; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, II, 366). In *Nevada*, im Eureka-Distrikt, bei Steambot Springs, DANA; im Comstock-Gang. B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, (1867) 413; *N. Jahrb. Miner.* **1868**, 353). In *Pennsylvania*, Perkiomen, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 812); Libanon Co., G. BRUSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **35**, (1863) 126; *N. Jahrb. Miner.* **1864**, 244), in Phönixville. WHEATLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **13**, (1852) 116). In *Tennessee*, am Brown's Creek; zu Haysboro bei Nashville. DANA; J. M. SAFFORD (*Geology of Tennessee, Nashville* **1869**; *N. Jahrb. Miner.* **1871**, 3251). In *Utah*, bei Berigham am Salt Lake. H. A. MIERS (*Miner. Mag.* **12**, (1899) 111; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 583; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, I, 282). E. REYERS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, (1885) Nr. 8; *N. Jahrb. Miner.* **1886**, I, 433). In *Vermont*, bei Thetford, DANA; bei Chittenden, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 803), bei Bridgewater. CH. T. JACKSON (*Instit.* **22**, (1854) 375; *N. Jahrb. Miner.* **1855**, 846). In *Wisconsin*, bei Mineral Point, Highland, Galena, W. H. HOBBS (*Bull. Univers. Wisconsin, Science ser.* 2, (1895); *Z. Kryst.* **25**, (1895) 257; *N. Jahrb. Miner.* **1897**, I, 32): analoges V. wie in Jowa, Illinois, Wisconsin, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 811); im Dolomit (Ordovician). U. S. GRANT (*Econ. Geol.* **1**, (1906) 233; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, I, 79). — Mexiko: Im Tal von San José beim Rancho Guadeloupe, in der Sierra Madre beim Rancho el Tigre, bei Zacatecos, auf Grube San Antonio, auf Grube Lomo del Toro, unfern Zimapan, am Berge Calycanto unfern Zacatecas, bei Asientos de Ibarra, bei Pechura (Gegend von Zimapan), auf Guarderey-Grube bei Comanja, auf Grube Chalma bei San José del Oro, am Cerro de Proano bei Fresnillo, bei Charcas, Tobiman, Mazapil, Rancho las Anonas (in der Gegend von Huetamo), Agangeo, Los Angeles, Guadeloupe y Calva, Bolanos, am Cerro Chigui Huitillo (unweit Asientos de Ibarra), G. LEONHARD (*Handwörterb. topogr. Miner., Heidelberg* **1843**, 102); bei Guanajuato, NAVIA (*Naturaleza* **1877**, IV, 42); DANA (*Miner.*, 3. App., **1882**, 49); vgl. HINTZE (*Handb. Miner. Leipzig* **1904**, I, 502); in Jalisco, LANDERO (*Miner.* **1888**, 192) bei HINTZE; in der Sierra de Pachuca. E. ORDOÑEZ (*Bull. soc. géol. de France* [3] **26**, (1898) 244; *N. Jahrb. Miner.* **1900**, I, 414). — In Bolivia verbreitet, u. a. auf Grube Pilar am östlichen Gehänge der Anden zwischen La Paz und Yungas, an der Nordseite des Illimani. D. FORBES (*Phil. Mag.* Nr. **193**, 9; *N. Jahrb. Miner.* **1865**, 481). — Chile: Am Berge Chañarcillo auf Silbergruben, A. STRENGE (*N. Jahrb. Miner.* **1878**, 898); in Altar, auf den Gängen der goldhaltigen Eisenkiese von Talca de Barraza; auf den Gängen der Goldgruben von Rancagna und Talca; auf den Gruben von Rapel in Ovalle; bei Ingahuas (Dep. Huasco) zwischen Coquimbo und Vallenar, DOMEYKO *Miner.* **1860**, 168; **1879**, 324; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 17): „Galena blendosa", nach DANA (*Miner.* **1868**, 42); „Huascolith", vgl. HINTZE (*a. a. O.*, 505); bei Palgnano, im Tal von Elqui. LEONHARD (*Topogr. Miner.* **1843**, 103). — Peru: Bei Maravillos (Distr. Vilque in der Provinz Puno), auf Grube Mefisto bei Morococha (in Tarma); bei Carahuacra (in Tarma); bei Chupsa (Distrikt Marcapomacocha); in Dos de Mayo (Distrikt Chonta); auf Grube Poderosa, in Huancamina (50 km von Ovas, bläulichgraue dichte Varietät „Huascolith"); auf Grube Purisima, Distrikt Recnay in Huaraz (großblättrig als „carme de vaca"); in der Schwarzen Cordillere, gegenüber der Stadt Huaraz („Huascolith", als Chumbe blanco oder Pavonado bezeichnet); auf Grube San Francisco (in Recuay); auf Grube Contadora (in Huaraz); auf Tambo de viso (in Huarochiri); im Distrikt Carampoma; auf Grube Santa Rosa (bei Parac); auf den Gruben von Parac (Distrikt San Mateo); auf den Muscielagosgruben im Chilete-Gebirge (Provinz Cajamarca); auf Grube Cuatro Amigos (Distrikt Macate in Huaylas); in Seccha (in Pomabamba); auf Grube Carmen (Paracancha-Gebirge); auf den Gruben von Huanta-Huayllay (Provinz Huanta); auf Los Negros (bei Hualgayoc in Chota); auf den Gruben von Quespisiza (Provinz Castrovirenia, Dep. Huancavélica). MARTINET (*Miner. Pérou* **1878**, 147, 202) bei HINTZE (*a. a. O.*, 506). — Argentinien: Am Cerro del Aguilar (Departement Humahuaca), am Cerro Chañi, im Valle Hermoso in Catamarca (Departement Tinogasta), bei El Lesucito (Provinz La Rioja), Urcuzun, Angulos (Famatinagebirge), Las Tolas und Talcanco in San Juan (Departement Jachal), Castaño Viejo.

R. Stappenbeck (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 76). Mit Plumbocalcit, $PbSO_4$ und einem $PbMoO_4$-haltigen Erz in der Provinz S. Luis. W. Bodenbender (*Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 52).

In Australien. South Australia: Auf zahlreichen Gruben. A. L. Sack (*J. B. naturw. Vereins Halle* **1850**, 57; *N. Jahrb. Miner.* **1852**, 332). Verzeichnis bei H. S. L. Brown (*Rec. Miner. S. Austr., Adelaide* **1890**, 48); vgl. Hintze (*a. a. O.*, 504). — New South Wales: Auf zahlreichen Gruben. Rev. W. R. Clarke (*Mines and Mineral Statistics of New South Wales, Sydney* **1875**; *N. Jahrb. Miner.* **1877**, 761). Verzeichnis bei Liversidge (*Miner. New South Wales* **1882**, 34). Am Broken Hill das Haupterz. Liversidge (*J. Roy. Soc. New South Wales* **29**, (1895) 316; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 220); vgl. Hintze. — Victoria: Fast auf allen Gold führenden Quarzgängen. Ulrich u. Selwyer (*Miner. Vict.* **1866**, 49); Ulrich (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, (1859) 221); R. B. Smyth (*Geol. Surv. of Victoria, Melbourne* u. *London* **1875**; *N. Jahrb. Miner.* **1876**, 957); vgl. Hintze. — Tasmania: Besonders verbreitet in den Zinnerz führenden Graniten des Ben Lomond und den silurischen Schiefern der Zechan-Distrikte; auf der Grube Owen Meredith mit baumförmigem Silber; auf der Grube Godkin Extender (am Whyte River) und in großen Massen im Rosebery-Distrikt und in der Nachbarschaft des Mount Reid als „Huascolith"; auf der Grube Hercules am Mount Reid mit etwa 35% Zn, 20% Pb, sowie etwas Ag und Au. Petterd (*Miner. Tasmania* **1896**, 37, 51) bei Hintze (*a. a. O.*, 505). — New Zealand: Hector (*Handb. New Zeal.* **1883**, 57) bei Hintze. — Neu-Caledonien: Im nördlichen Teil der Insel. Lacroix (*Minér. France* **1897**, II, 497) bei Hintze.

In Asien. Altai: Von Kokscharoff (*Mater. zur Miner. Russlands, St. Petersburg*, **1854** bis **1857**, II, 289); B. v. Cotta (*De Altai, Leipzig* **1871**). Am Salair-Berg (im Kolywan-Woskresensk-Distrikt), zu Riddersk (in Hornstein), Leonhard (*Topogr. Miner.* **1843**, 101); auf Grube „Tschudak", P. Philipenko (*Nachr.* (*Iswjestja*) *der Tomsker Univers.* **1906**; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 368); auf Grube Smejinogorsk (Schlangenberg). R. Spring (*Z. prakt. Geol.* **13**, (1905) 135; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 255); von Kokscharoff; B. von Cotta. — China: In den meisten Provinzen. Duclos (*Réunions soc. l'ind. minérale* **1898**, Jan; *Z. prakt. Geol.* **6**, (1898) 167). Im Bergland von Schantung (Kiautschou) in geringen Mengen. F. v. Richthofen (*Z. prakt. Geol.* **6**, (1898) 73; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 394). — Korea: Bei O-mang-dang in der Nähe von Tehy-ang-jin (Provinz Han Gyeng); bei Ambyen, Hoi-yang, Koangtjyon, Pyryeng, Tjin-san, Ma-san-po. K. Nishiwada (*Z. prakt. Geol.* **6**, (1898) 169). — Japan: Kristalle von Kuratani in Sado und Innai in Ugo. Kotora Jimbo (*J. Coll. Sci. Tokyo* **11**, (1899) 213; *Z Kryst.* **34**, (1901) 216). — Persien: In der Nähe von Teheran, bei den Ruinen von Rei (Rhages der Bibel), im Alburs (Elburz)-Gebirge, nordwestlich von Gusche (zwischen Teheran und Schahrud), im Biâr-Gebirge südlich von Meiomei, im Kuhrud-Gebirge zwischen Isfahan und Kaschan. Tietze (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **29**, (1879) 640); A. H. Schindler (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **31**, (1881) 170, 187) bei Hinzte (*a. a. O.*, 504). — Auf den Philippinen: auf der Insel Cebu. (*Eng. Min. J.*, Juni 1898; *Z. prakt. Geol.* **6**, (1898) 394). — Sibirien: In Ost-Sibirien, im Gebiet von Nertschinsk in Transbaikalien, auf den Gruben Algatschinsk, Preobraschensk, Trech-Swiatitelskoi. Ekaterininsk, Nowo-Schilkinsk, Wosdwichensk, Iwanowsk, Kilginsk, Michailowsk, Kadainsk und Petscheknewsk. Von Kokscharoff; von Pischke (*N. Jahrb. Miner.* **1876**, 843). In West-Sibirien, im Gebiet von Semipalatinsk, bei Karkaralinsk im Gebiete von Ken-Tschechu und im Revier der Roždestwenskij-Grube (alias Kusü-Adyr); auf der Grube Diana bei Kysylj-Espe. Seremêjeff (*Russ. miner. Ges.* **24**, (1888) 450; **27**, (1890) 422; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 554; **22**, (1894) 73) bei Hintze. — Tonkin: An mehreren Orten. Lacroix (*Minér. France* **1897**, II, 497).

In Europa. Belgien: Bei Welkenraedt unweit Aachen; bei Nil-St.-Vincent in Brabant (Te-haltig). G. Césaro (*Ann. soc. géol. Belg.* **19**, (1892) *Bull.* 76; *N. Jahrb. Miner.* **1896**, I, 211); ebenda (Bi- und Te-haltig). A. Jorissen (*Ann. soc. géol. Belg.* **15**, (1888) *Bull.* 41; *N. Jahrb. Miner.* **1894**, II, 398).

Bulgarien: Am Berge Izremec bei Lakatnik. L. Waagen (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 131).

Deutsches Reich: Baden: Bei Neuweier, unweit Steinbach (südlich von Baden-Baden), Leonhard (*Miner. Bad.* **1876**, 50); bei Bruchsal; im Kinzigtal, bei Schnellingen, bei Hausach, auf der Grube St. Bernhard; bei Emmendingen im Sexauer Tal, bei Suggenthal unweit Waldkirch; bei Zähringen; Schauinsland oder Erzkasten, südlich von Freiburg, J. Lang (*Mitth. bad. geol. Landesanst.* **4**, (1903) 485; *N. Jahrb. Miner.* **1905**, II, 78); im Münstertal, bei Staufen, Daub (*N. Jahrb. Miner.* **1850**, 1); auf den Gruben Teufelsgrund und Schindler (mit ansehnlichem Ag-Gehalt). Leonhard; im Schapbachtal, auf dem Friedrich Christian, F. v. Schütz (*N. Jahrb. Miner.* **1852**, 300), Sand-

berger (*Erzgänge, Wiesbaden* **1882**, 94); im Frohnbachtale, bei Wolfach, auf dem Wenzel-Gange, F. Sandberger (*a. a. O.*, 303, 395; *N. Jahrb. Miner.* **1869**, 312); bei Wittichen, Tr. Petersen (*Pogg.* **134**, 64; *N. Jahrb. Miner.* **1868**, 749), F. Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1868**, 385); bei Wiesloch, untergeordnet auf den Zinkerzlagerstätten des oberen Muschelkalks (Sb-haltig), Ad. Schmidt (*Verh. nat.-med. Ver. Heidelberg* [2] **2**, (1881) Heft 5; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 407); in der Dentalien- oder Bleiglanz-Bank des unteren Muschelkalks auf weite Erstreckung, bei Berau, Tiefenhof bei Seewangen, bei Hürtlingen, Schill (*Beschr. Umgeb. Waldshut* **1866**), Leonhard; bei Todtnau, Schönau, St. Blasien, Salzburg. Siehe W. Bruhns (*Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im deutschen Reiche, Berlin* **1906**, 501) und Hintze (*Handb. Miner., Leipzig* **1904**, I, 468). — Bayern: Im Fichtelgebirge. F. Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1878**, 46); Gümbel (*Geogn. Beschreib. Bay.* **1879**, III, 301. 302, 303, 346, 348, 389, 401, 511, 512, 513, 546, 547, 563, 565); Giebe (*Miner. Fichtelgeb.* **1895**, 10); Hintze (*a. a. O.*, 470). Im Oberpfälzer Walde. Bruhns (*a. a. O.*, 50). Im Bayerischen Walde. J. Thiel (*Dissert., Erlangen* **1891**; *N. Jahrb. Miner.* **1892**, II, 70); Gümbel (*a. a. O.*, **1868**, II, 253, 553, 557); G. vom Rath (*Corr.-Bl. Naturhist. Ver. Rheinl.* **1879**, 109); Hintze (*a. a. O.*, 469); Bruhns (*a. a. O.*, 503). Im Bogenberg bei Bogen, besonders bei Dörfling, sowie am Wienhof (auch Weinhof) gegenüber Vilshofen. Gümbel (*a. a. O.*, II, 413, 514, 515, 579); Hintze. Im Keupersandstein, auch als Vererzung von Koniferenholz bei Wöllau, Döllnitz, am Eichelberg bei Pressath, bei Freihung. Gümbel (*a. a. O.*, II, 448, 683; IV, 59, 60); Hintze; Bruhns (*a. a. O.*, 462, 503). In Oberfranken. Gümbel (*a. a. O.*, IV, 67, 68, 134); Hintze. In Unterfranken. Sandberger (*Miner. Unterfrank.* **1892**, 4); Hintze. In Oberbayern. B. Cotta (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **15**, 211; *N. Jahrb. Miner.* **1856**, 568); Bruhns (*a. a. O.*, 504, 505). — Elsaß-Lothringen: Bei Markirch untergeordnet, bei Zillhart, Bruhns (*a. a. O.*, 500), Lacroix (*Minér. France* **1897**, II, 502); im oberen Weilertal bei Urbeis und Laach (Laloye), Orschweiler und Katzental bei Lembach, ferner bei Thaun. Lacroix (*a. a. O.*, 490); Bruhns; Hintze (*a. a. O.*, 467). In Lothringen im Kreuzwald bei Bleyberg, St. Avold und Hogarten. Lacroix (*a. a. O.*, 490, 506); Hintze. — Harz: Am Oberharz, besonders auf den Gängen von Claustal-Zellerfeld; schöne Kristalle besonders auf den Gruben des Burgstädter Zuges; auf Grube Bergwerks-Wohlfahrt bei Zellerfeld meist derb und eingesprengt. C. Greifenhagen (*Ber. 3. Gen.-Versammlung Ver. Maja*, **1834**, 12; *N. Jahrb. Miner.* **1855**, 48). Bei Grund, auf dem Mageburger Stollen und der Grube Prinz-Regent; bei Goslar, am Rammelsberge, Fr. Ulrich (*Z. ges. Naturw.* **16**, (1860); *N. Jahrb. Miner.* **1861**, 585); am Steinberg; am Heimberg bei Wolfshagen; östlich von Altenau, auf dem Schultaler Zug; auf den Silbergängen von St. Andreasberg auf allen Gruben, Hauptgangart Kalkspat, H. Credner (*Z. d. Geol. Ges.* **17**, (1865) 163; *N. Miner. Jahrb.* **1866**, 99); auf der Ostseite der Oder, auf den Odertaler Gängen; im Hölzerner Stieg und Steinfelder Gangzug bei Braunlage; auf Grube Clarastein (früher Friedrich) zwischen Sorge und Benneckenstein; auf dem großen Gangzuge von Harzgerode; im Süden der Selke und Schmalen Wipper auf dem etwa 15 km langen Neudorf-Straßberger Gangzuge; nach Stolberg zu auf der eisernen und weißen Zeche; bei Treseburg; auf dem Hauptschachte bei Tilkerode; im Kupferschiefer-Flötz, an vielen Stellen am Süd- und Südost-Harz; im Mansfeldischen Kupferschiefer. Freiesleben (*Geogn. Arb.* **1815**, III, 136) bei Hintze (*a. a. O.*, 474 bis 476). Vgl. Schulze (*Lithia Hercyniae, Verzeichnis der Minerale des Harzes und seines Vorlandes, Leipzig* **1895**, 12; mit Angaben der älteren Literatur). — Hessen: Bei Auerbach; bei Hohenstein (bei Reichenbach); am Katzenstein (zwischen Reichenbach und Raidelbach); bei Gronau; im Kirschhäuser Tal bei Heppenheim; zwischen Reinheim und Oberramstadt; bei Niederwiesen (mit Quecksilbererzen als Imprägnation von Versteinerungen); auf der Kaisergrube bei Niedermörlen; bei Ziegenberg und Münster bei Butzbach; bei Griedel. Greim (*Die Mineralien des Grossherzogtums Hessen, Giessen* **1894**, 6). — Hessen-Nassau: In der Gegend von Frankenberg als Vererzungsmittel. Blum (*Pseud.*, 1. Nachtr. **1847**, 203); bei Riechelsdorf, Leonhard (*Topogr. Miner.* **1843**. 98); Dillenburg, Leonhard; Herborn, Ludwig (*Notizbl. Ver. Erdkunde*; *N. Jahrb. Miner.* **1861**, 701); Nieder-Roßbach, Leonhard; Weilmünster und Runkel, F. Sandberger (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **25**, (1893) 115; *Z. prakt. Geol.* **3**, (1893) 225; *N. Jahrb. Miner.* **1897**, I, 481); zu Weyer, auf Grube Goldkante bei Weilburg und Grube Mehlbach, Sandberger (*Z. Kryst.* **29**, (1898) 406); in den Schiefern von Weißenbach als Vererzungsmittel, Sandberger bei Blum (*Pseud.*, 2. Nachtr. **1852**, 128); bei Holzappel, Ems. Leonhard; Hintze (*a. a. O.*, 470). — Rheinprovinz: Bei Oberstein am Klingenberg, Leonhard; im Kreise Altenkirchen (Reg.-Bez. Koblenz) bei Horhausen und bei Oberlahr, Groth (*Mineral.-Sammlung Strassburg* **1878**, 47); auf der Grube von Kantenbach (zwischen Bernkastel und Trarbach) in Pseudomorphosen von Bleiglanz nach Pyromorphit, Nöggerath (*N. Jahrb. Miner.* **1846**, 163), Gergens (*N. Jahrb. Miner.* **1856**, 135), Blum (*Pseud.*, 1. Nachtr. **1847**, 93; 3. Nachtr. **1863**, 172); bei Bleialf; auf Grube Ludwig bei Honnef; bei Much, im Sieg-Kreise (Reg.-Bez. Cöln); bei Hennef an der Sieg; bei Rendsberg; zu Mittel-Acher bei Waldbroel; südlich von Commern in der

Eifel („Knottenerze"); bei Mechernich, F. Imle (*Der Bleibergbau von Mechernich in der Voreifel, Jena* **1909**); bei Rescheid (Reg.-Bezirk Aachen); auf der Konzession Diepenlinchen bei Stolberg (Reg.-Bez. Aachen). — Im Siegerland: Auf Grube Victoria bei Littfeld; bei Müsen, Wiensdorf, Wilden, Neunkirchen, Altensulbach, Giebelwald, Haege (*Miner. Sieg.* **1887**, 33); bei Ibbenbüren, Mügge (*N. Jahrb. Miner.* **1889**, I, 248); im Porta-Gebirge am Wittekinds-Berge als Vererzungsmittel. Demker (*N. Jahrb. Miner.* **1838**, 424). — Sachsen: Bei Freiberg (auf Gängen der edlen Bleiformation (0.38 % bis 1.09 % Ag) bei Himmelsfürst, Beschert Glück u. a.; der „kiesigen Bleiformation" (0.12 % bis 0.38 % Ag) bei Himmelsfürst, Junge Hohe Birke; der „barytischen Bleiformation" (0.01 % bis 0.08 % Ag) bei Churprinz, Alte Hoffnung zu Schönborn u. a.; der „edlen Quarzformation" auf Neue Hoffnung zu Bräunsdorf nur untergeordnet); bei Zschopau, Blum (*Pseud.* **1843**, 139); in Freiwalde bei Ehrenfriedersdorf; zu Annaberg; bei Jöhstadt; bei Johanngeorgenstadt; bei Schneeberg; bei Pfannenstiel; bei Schwarzenberg; bei Zinnwald, in der Gegend von Penig, bei Zinnberg, Wolkenburg, Hermsdorf und Niederwinkel; im Carbon im Potschappler und im Zwickauer Becken; im Kalksteine von Maxen; im Dolomit von Braunsdorf bei Tharandt; im Kalkstein von Hermsdorf, von Scheibenberg u. a. Vgl. A. Frenzel (*Miner. Lexikon f. d. Kgr. Sachsen, Leipzig* **1874**, 118). — Schlesien: In Niederschlesien. A. Fleck (*Glückauf* **46**, (1910) 959). In Ludwigsdorf bei Görlitz; zu Kolbnitz bei Jauer; zu Leipe bei Jauer; bei Striegau (Streitberge und Fuchsberge); zu Altenberg bei Schönau; zu Breitenhain (bei Schweidnitz); bei Ober-Weistritz; zu Ludwigsdorf (bei Schweidnitz); am Pferdegründel; zu Dittmannsdorf (bei Schweidnitz); zu Querbach bei Löwenberg; zu Marklissa bei Lauban (Zangenberg); zu Schreiberhau bei Hirschberg (Schwarzenberg); auf Grube Friedrich Wilhelm (bei Hirschberg); (Quickseiffen); zu Arnsberg (bei Schmiedeberg); zu Grunau, Krummhübel (bei Hirschberg); zu Röhrsdorf (bei Hirschberg); zu Rothenzerhau bei Landeshut; bei Kupferberg-Rudelstadt (in der „Kupferformation" im Anton-Stollen; in der „Bleiformation" auf Grube Dorothea), Wessky (*Z. d. Geol. Ges.* **5**, (1853) 406, 411); auf „Neuer Adler-Schacht", Silberfirstengang; südlich von Kupferberg; bei Gottesberg (Egmont-Schacht, Gottlob-Gang, Mohren-, Hütten- und Plantzenberg); zu Kohlau bei Gottesberg; zu Gaablau bei Gottesberg; zu Bärsdorf bei Waldenburg; zu Hausdorf bei Neurode (Leerberg); zu Neurode, im Kohlensandstein, sowie auf fossilem Holz und als Anflug auf Steinkohle; bei Silberberg, F. Römer (*Schles. Ges. vaterl. Cultur* **43**, (1865) 39), Förster (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **24**, (1865) 107); zu Straußeney und Grenzendorf, bei Glatz; zu Leuthen und Wilhelmsthal bei Landeck; zu Martinsberg bei Habelschwerdt; zu Reichenstein (feinfaserig stängelig). Hare (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 298) bei Hintze (*a. a. O.*, 479). In Oberschlesien bei Beuthen, Scharley, Bobseck, Miechowitz, Groß-Dombrowka, auf Grube Karl Gustav u. a., teils auf der Zinkerzlagerstätte im Galmei und auf Schalenblende aufsitzend, teils in Körnern und ausgebildeten Kristallen im festen Dolomit des Muschelkalks, teils den zersetzten Dolomit in Trümmern durchziehend; bei Tarnowitz, meist Bänke an der Grenze des Dolomits und Sohlenkalksteins im Muschelkalk; im Trockenberger und Bobrowniker Revier der Friedrichsgrube; in einem Versuchsschacht bei Stolarzowitz; bei Strzebniow und Krappitz an der Oder; bei Laband und Georgenberg bei Gleiwitz; zu Kochanowitz bei Lublinitz; zu Zielona bei Lublinitz; bei Rybnik; bei Königshütte (kleine Kristalle als Ueberzüge auf Steinkohle); auf Königsgrube (z. T. 6 mm große Oktaeder auf Kristallen von Markasit); zu Ober-Lagiewnik bei Beuthen; Ober-Lazisk, bei Nikolai (bis 10 kg schwere Stücke); Nikolai (Oktaeder mit Markasit überzogen). H. Traube (*Die Minerale Schlesiens, Breslau* **1888**, 91; mit Quellen-Angaben). — Westfalen: Bei Laasphe (Reg.-Bez. Arnsberg), auf den Gruben Gonderbach und Morgenstern bei Hasselbach. Roemer (*N. Jahrb. Miner.* **1875**, 339); Sadebeck (*Z. d. Geol. Ges.* **26**, (1874) 214, 626, 627, 628, 642, 649, 654, 656). Im Bastenberger Gangzug bei Ramsbeck. A. Eickhoff (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 284). — Württemberg: In der Reinerzau auf den Erzgängen im Granit; in der Pechkohle des Stubensandsteins am Spiegelberg; im Stubensandstein von Tübingen; in den unteren Keuper-Gipsmergeln bei Heilbronn und Untertürkheim. Werner (*Württ. naturw. Jahresb.* **1869**, 132). Fundorte für die „Bleiglanz-Bank in jenen Mergeln, bei Eutringen und Herrenberg am Goldersbach, bei Großbottwar (südlich vom Kochensberg), am Spitzberg bei Tübingen, am Wunnenstein gegen Wingershausen, bei Heilbronn am Stiftsberg und am Trappensee, bei Rothweil am Stallberge, Lenze (*Oberhess. Geol. Ver.* **1892**, 21); bei Welzheim, in Keupersandstein eingesprengt; bei Wartberg bei Heilbronn, in schieferigem Mergel; bei Vaihingen, in Muschelkalk; bei Gundelsheim, eingesprengt in Kalkstein; bei Horgen, im Dolomit des Wellenkalkes; bei Asperg, im Mergel des Keupergipses; bei Nauheim, im Liassandstein; bei Stuttgart, im Liaskalk; bei Degerloch, im Liasmergel. Leonhard (*Topogr. Miner.*, 99) bei Hintze (*a. a. O.*, 469). Vgl. a. Fraas (*Die nutzbaren Minerale Württembergs, Stuttgart* **1860**, 101, 102).

England: **Im nördlichen England, in den Distrikten der Flüsse Tyne, Wear und Tees, hauptsächlich bei Derwent, O.- und W.-Allendale in Northumberland, Weardale und und Tessdale in Durham und Alston Moor in Cumberland, in Yorkshire, bei Craven, bei**

Grossington, zu Allenheads und Nenthead. MORRIS (*Geol. Mag.* **6**, (1869) 317; *N. Jahrb. Miner.* **1870**, 116). In Westmoreland (bei Dufton); in Derbyshire (bei Eyam), COSTE u. PERDONNET (*Ann. Min.* **1830**, I, 3; *N. Jahrb. Miner.* **1833**, 97); in Leicesterhire (am Ticknil Hill); in Wales (in Merionethshire, bei Cumheisian, in Cardiganshire, Goginan Mine); in Montgomeryshire. SMITH (*Memoire Geol. Surv. Great Brit.* II, 655; *N. Jahrb. Miner.* **1852**, 242). — Im südlichen England, in Somersetshire (Durdham Dower bei Bristol); in Cornwall und Devonshire, im sogen. Killas, COSTE u. PERDONNET; Ludgvan, Phillack, Sithney, Breage, Gwennap, Kea und Kenwyn, St. Allen bei Falmouth, in Newlyn, Cubert, Endellion, St. Teath, St. Ive, Menseniot, Calstock und an vielen anderen Orten. GREY u. LETTSOM (*Miner. Brit.* **1838**, 414, 418); COLLINS (*Miner.* **1826**, 49); HINTZE (*a. a. O.* 500, 501).

Frankreich: In der *Normandie* in den Départements Manche (zu Pierreville), Ille-et-Vilanic (Grube Pontpéan en Bruz, Grube La Touche bei Vieuxvy, auf Gängen in silurischen Schiefern), Côtes-du-Nord (östlich von Huelgout bei Carnoet und Plusquellet, auf den alten Gruben Châtelandren), Finistère (Gruben Poullaonen und Huelgout zu Poullaonen, immer von Blende begleitet; zu Huelgoat), Morbihan (auf den Quarzgängen von Saint-Mandez bei Baud, auch bei Sarzeau und Plumébian, Nester auf den Zinnerz führenden Gängen von Villeder), Loire-Inférieure (Le Crossac und Le Poulignen). — *Poitou* in den Départements Vendée (bei l'Essart-en-Saint-Hillaire de Talmont), Deux-Sévres (Melle, Cours bei Champdeniers, bei Coulonges zwischen Mayné und Gatebourse, bei Saint-Maixent). — *Maine* im Département Sarth (Le Mans). — *Anjou* im Département Maine-et-Loire (Montjeau, Augers). — *Bretagne* im Département Mayenne (Chaffeny). — *Pyrenäen*: Basses-Pyrénées (Anglas oberhalb Gourette bei Eaux-Bonnes, Ar, bei Bartéque, im Vallée de la Nive und Bidassoa), Hautes-Pyrénées (bei Saint-Pé, Héas, Gédre, Gavarnie, Géla in Araynouet, Gruben von Pierrefitte (oder Courtes) neben vorherrschender Blende, Pic du Midi de Bigorre); in den Départements Haute Garonne (Pal de Raz mit Blende, Bagnéres-de-Luchou, neben vorherrschender Blende bei Coume-de-Ger, Ues, Melles und Argut), Ariège (auf zahlreichen Quarzgängen im Tal des Salut und seiner Zuflüsse), im Vallée du Garbet bei Aulus, auf den Kalkspatgängen von Lunqueille (Castelminier) und Ponech-de-Guaff, bei Bentaillou (Sentein), Cadarcet (Moncoustant), bei Carbonère im Vallée d'Uston, im Hämatitlager von Rancié bei Vicdessos, im Cipolin von Mercuns und Arignac), Pyrénées-Orientales (bei Samanère). — *Corbières und Montagne Noire:* in den Départements Aude (bei Padern, Montgaillard, Cascastel, Lascombes, Escouloubre, Massac-Cédeillan, Duilhac, Embres, Davéjean, Les Costeils (bei Maisons), la Corbes, le Cardon, Saint-Pancrasse, Villeneuve-les-Chanoines, Cabrespine, auf Kalkspat-Eisenspatgängen auf den Gruben von Cannette bei Carcassonne im Vallée de l'Orbiel); Hérault (bei Rougas, Riols, Villeveysac, Lamalon, Colombière, Le Prudal, Cazillac); Turn (bei Lacabarède, auf der Grube von Peyrebrune (oder Dadon) bei Réalmont); Aveyron (auf vielen Quarzgängen, so bei Villefranche, bei Asprières und Peyrusse, am Minier de Tarn und bei Creissels, reich an Kupfererzen), FOURNET (*Ann. Soc. d'Agriculture de Lyon*; *N. Jahrb. Miner.* **1845**, 338); Gard (auf den Quarzgängen von Rouveguère zu Mercoirol bei Alais „die schönsten französischen Kristalle", auf Zinkspatgängen in der Umgegend von Saint-Felix de Pallières, Saint-Laurent-le-Minier, Les Malnies, Fons, Avinière und besonders Corte-Durfort, bei Carnoulès (Saint-Sébastien d'Aigrefeuille)), LAN (*Ann. Min.* [5] **9**, 333; *N. Jahrb. Miner.* **1856**, 352), D'AOUST (*Bull. géol.* **6**, I, 801; *N. Jahrb. Miner.* **1847**, 3581); Lozère (Gegend von Meyrucis und Gatuzières bei Aigonal), ferner auf einer Strecke von Cassagnas bei Collet de Dèze und Portes (im Dép. Gard), besonders auf dem Gange von Bluech-en-Saint-Privat de Vallongne, weiter von Florac bis Chamborigaud und Peyremale (im Gard) über Cocurès, Bédouès, Pont de Mont-vert, Vialas und endlich zwischen Mende und Villefort, RIVOT (*Ann. Min.* [6] **4**, (1863) 309, 374; *N. Jahrb. Miner.* **1864**, 731); Ardèche (Désert en Mayres und Mandonne en Janjac, Brossain, Lavand en Vinzieux, Souiller en Savas, Balais en Talencieux, Gravières, Echalette, Tnines, Sainte-Marguerite, Lafigère, Nouières, Creux de Layre, le Ponzat, Rompon bei den Bädern von Celles, Notre-Dame de Laval, Lurgentière, Rouverge, im Granitmassiv La Combe de Roussin, auf Zinkspatgängen bei Saint-Cierge); Haute-Loire (Umgegend von Brionde, Brassac und Langeac); Cantal (Casuret bei Saint-Suntia Cantalès); Corrèze (Ussel, Chabrignac u. a.); Haute-Vienne (besonders zwischen Glanges und Vicq); Charente (bei Confolens); Lot (Combecave bei Figeac); Creuze (Mornat bei Ahun, auch bei Bellegarde, Babouneix, Bosmoreau); Puy-de-Dôme (hauptsächlich in der Umgegend von Pontgibaud, LODIN (*Ann. Min.* [9] **1**, (1892) 389; *N. Jahrb. Miner.* **1895**, II, 239), F. GONNARD (*Minér. du Département du Puy-de-Dôme* **1876**, 130, ferner *Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1884) 242; **15**, (1892) 520); Loire (auf den Quarzgängen von Saint-Julien-Molin-Molette, auf zahlreichen Gängen meist mit Blende und Kupferkies bei Roanne, auf dem Gange von Pont-la-Terrasse bei Doizieux, bei La Pacandière, in den Eisenspatnieren von Le Treuil bei Saint-Étienne, auch als Sublimationsprodukt zu Ricamarie mit Wismutglanz), Rhône (bei Beaujolais u. a.); Saône-et-Loire (Saint-Prix-sur-Beuvray, Bois Clair bei Cluny), Allier (Prugnex bei Nizezerolles, bei Marcillat und den Mühlen von Couteliers en Cusset); Cher (Beaumerle bei Château-Meillant, Urcières); Nièvre (in Arleuf u. a., Decize à la Machine, in den Triasarkosen des Morvan und

Mâconnais, bei Génelard); Côte-d'Or (nicht selten Arkosen, im Unterlias von Auxois (Beauregard), bei Locours-d'Ascenay Fossilien in Bleiglanz umgewandelt). — *Vogesen*: In den Départements des Vosges (bei Croix-aux-Mines), Haute-Saône (Plancher-les-Mines, auch bei Ternnay, Fresse, Saint-Bresson, Fancogney, ferner in den Eisenspatknollen des Kohlenterrains von Ronchamp und Champagney), Belfort (auf den Quarzgängen von Giromagny und Auxelles-Haut, auf den Halden von Solgat (Giromagny) reich an freiem Schwefel). — *Alpen* (*Montblanc-Gebiet*). In den Départements Haute-Savoie (Gruben von Rossy, zu Pormenaz bei Servoz, auf dem Quarzgange von Vaudagne südwestlich von Servoz, bei Sainte-Marie-aux-Fouilly, im Massiv des Brévent); Sovoie (früher besonders auf der Grube von Pesey in der Tarentaise, auf der Grube von Macot bei Aiene, auf der Grube von Largentière in den Quarziten der Gorge du Fournel, auf der Grube von Sarrazin unterhalb Modane; andere Gruben bei Saint-Sean-de-Maurienne); Isère (As-haltig, zu Pontsaut oberhalb Oz und Vanjany, zu Molard bei Allemont, auf der Grube Des Chalanches, auf den Gängen von La Gardette und Oulles, bei Fresney d'Oisans, bei La Fare zwischen Buisson und Allemont, bei Huez, Peystagnard, zu Pey und Grand-Tarmet in Lavaldens, bei La Combe de l'Ours, bei La Combe du Lac und im Ravin d'Eutraignes, bei Laffrey, in der Umgegend von Vienne, im Eisenspath von Saint-Pierre d'Allevard); Hautes-Alpes (Gruben von Grand Clos bei La Grave, im Hochtal der Durance, im Valgodemar südlich von La Chapelle, auf dem Quarzgang von Pendillon, bei Rip-du-Sap und Le Clot, bei Champoléon); Basses-Alpes (bei Naux en Saint-Geniez nordöstlich von Sisteron, Neyrac en Piegu, Barles, Curbans, Malune bei Mourjean); Drôme (bei le Rouet en Condorcet, Merylan, La Jalaye zwischen Le Buis und Propiac, bei Châtillon); Var (Vancroy bei La Garde-Freinet, Faucon l'Argentière bei Cogolin, Bormette bei Hyères, Rieille en Collobrières, Mayons de Luc, Notre-Dame u. a.). LACROIX (*Minér. France* 1897, II, 475).

Griechenland: Laurion, vorzugsweise Kontakt-Lager, RUSSEGGER (*N. Jahrb. Miner.* 1840, 196), G. VOM RATH (*Ber. Niederrh. Ges.* 1887, 102); auf den Cycladen-Inseln Serpho, Anaphi, LEONHARD (*Topogr. Miner.* 1843, 101), Sérifos (nordöstlich bei Kallisti). K. VÁLLINDAS (*Der geolog. Bau und die Erzlagerstätten von Sérifos* [griechisch], *Athen* 1906; *N. Jahrb. Miner.* 1908, II, 76).

Irland: Bei Shallee in Tipperary; in Faithley (Waterford); bei Glen Malure in Wicklow; im Distrikt Kilmacoo („bluestone"), TICHBORNE (*Proc. Dublin Soc.* 4, (1883) 300), DANA (*Miner.* 1892, 51); im East Ovoca Distrikt. S. HAUGHTON (*J. geol. Soc. Ireland* 5, (1838); *N. Jahrb. Miner.* 1880, 253).

Italien: *Piemont*: In der Ciarvetta an der Testa Ciarva im Alatal, im Granit (neben Zinkblende und Kupferkies), J. STRÜVER (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 342); im Val del Lansetto (Valli del Gesso). L. COLOMBO (*Bull. Soc. geol. Ital.* 23, (1904) 393; *N. Jahrb. Miner.* 1906, I, 232). An vielen Orten der Provinzen Novara, Torino und Cuneo. — *Ligurien*: in der Provinz Portomanrizio (bei Terzorio und Pompeiana), Genova (bei Murialdo, Bormida, Rialto, Quiliano und Savona, Spezia an den Monti Parodi), Massa e Carrara (bei Fivizzano, Vagli Sotto). D'ANIARDI (*Atti soc. Tosc. Sc. Nat.* 21, (1905); *N. Jahrb. Miner.* 1902, I, 214). — *Lombardei*: an vielen Orten; in den Provinzen Como. C. TACCONI (*Atti dei Linc.* [5] 14. (1905) 881; *N. Jahrb. Miner.* 1907, I, 39), Bergamo, Brescia und Sondrio (u. a. bei Ponte in Valtellina auf der Grube Santa Margherita). In der Gaeta-Grube am Comersee mit Anglesit, Cerussit, Wulfenit. E. REPOSSI (*Atti Soc. Milano* 43, (1904) 422; *Z. Kryst.* 42, (1907) 72). — *Venetien*: in den Provinzen Udine, Belluno (z. B. bei Auronzo auf der Grube Argentiera am Monte Rusiana im dolomitischen Triaskalk) und Vicenza. — *Toskana*: in den Provinzen Lucca (auf der Grube Bottino im Tal von Versiglia am Monte di Serravezza im Talkschiefer, TH. HAUP (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 15, (1856) 64; *N. Jahrb. Miner.* 1856, 460), J. STÜVER (*Note mineralogiche, Torino* 1871, 8; *N. Jahrb. Miner.* 1871, 751); bei Pietra Santa im Val di Castello auf der „Miniera di Piombo" usw.), Pisa (z. B. alte Grube bei Campiglia Marittima), A. BERGEAT (*N. Jahrb. Miner.* 1901, I, 141), Firenze, Siena, Grosseto (bei Massa Marittima, auf einem Gange von zelligem Quarz, Kalkspat und Brauneisenerz), bei Montieri, bei Batignano, bei Grosseto, Fosso de acqua nera. B. LOTTI (*Boll. Courit. geol. d'Italia* 1877, 53; *N. Jahrb. Miner.* 1877, 861). — Auf den Inseln *Elba* (bei Rio) und *Giglio*. — *Latium*: in den Provinzen Roma, Calabria Citeriore (Campana) und Calabria ulteriore. — Auf *Sizilien*: in der Provinz Messina an verschiedenen Orten. A. POILLETTE (*Ann. Min.*; *N. Jahrb. Miner.* 1844, 604). — Auf *Sardinien*: in der Provinz Cagliari bei Villacidro, Villaros, Villa massargia („Miniera di Piombo", „Blenda di Rosas"), Siliqua, Saroc, Gonuesa (Miniera di San Giovanedda und di San Giovanni), bei Iglesias (Miniera di Piocubo di Malacalzetta, di Monteponi), Fluminimaggiore, Arbus, Sardara, Silius, San Vito, Villaputza, Muraveru, bei Sant Andrea Frius, Sarrabus. A. RICHARD (*Bull. soc. franç. minér.* 1878, II, 6; *N. Jahrb. Miner.* 1880, 333). Ferner in der Provinz Sassari, z. B. bei Bultei, bei Sassari (Miniera dell' Argentiera della Nurra, sehr Ag-reich) und Lula (Miniera di Guzzurra Suergiolu, dell' Argentaria und di sos Emattos).

Norwegen: Bei Dramen Skeen und Mjösen), A. Daubrée (*Ann. Min.; N. Jahrb. Miner.* **1845**, 223); bei Brevik, am Langesundfjord, P. C. Weibye (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 468, 521); bei Lansvik, W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890); *N. Jahrb. Miner.* **1892**, I, 238); bei Kongsberg, Th. Kjerulf u. T. Dahl (*Der Erzdistrikt Kongeberg, Christiania* **1860**; *N. Jahrb. Miner.* **1862**, 365); bei Svenningdal. J. L. Vogt (*Z. prakt. Geol.* **10**, (1902) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, I, 498).

Oesterreich: *Böhmen*: Bei Harrachsdorf an der Mummel, Zinnwald, Rongstock a. Elbe (Ag-haltig). Joachimsthal (auf fast allen Gängen als Begleiter der Silbererze), Bleistadt (auf Gängen im Glimmerschiefer), Mies (auf Quarzgängen im Thonschiefer), Přibram (auf allen in den cambrischen Schichten auftretenden Erzgängen), Ratiebořitz, Altwoschwitz, Kuttenberg (im Gneiß). — *Mähren*: Bei Altdorf (stockförmig auf einem mächtigen Gange im Talk-, Chlorit und Glimmerschiefer), auf Gängen in den Culmschichten bei Bautzen, Rudelzau, Bernhau bei Liebau, bei Pohorz und Gerlsdorf bei Fulnek, zu Tuchbahn bei Jannowitz. — *Oesterr.-Schlesien:* Bei Obergrund, in der Gabel bei Karsbrunn, Bennesch (Johanna-Grube im Thonschiefer); früher bedeutender Bergbau am Silberschacht. — *Ober-Oesterreich:* Bei Annaberg und Türnitz (am Schwarzen Berg und Schlegel-Berg), am Ari-Kogl bei Steg am Hallstätter See. — *Salzburg:* Bei Berchtesgaden (an der Kilianswand in der Gartenau), am Hohen Göll bei der Königsberg-Alpe, im Tännen-Gebirge am Arlberg bei Altenau und im Schwarzbachgraben beim Engelhardter (in dunklem Kalkstein), Lipold (*Jahrb. geolog. Reichsanst.* **2**, (1851) 82), bei Unken, zu Thumersbach bei Zell am See, Leogang, Schwarzleo (Barbara-Grube), in der Erasmus-Grube, im Gastein-Tal, am Radhaus-Berg (Floriani-Grube), im Haberländer Gang des Rauriser Goldberges, auf der Schiedalpe im Seidelwinkel und auf den Goldgängen in der Fusch am Hierzbache, im Kaprunertal bei der Grubalpe, im Felbertal, auf der Schönwendalpe im Bergbau bei Spital, im oberen Hollerbachtal, auf der Achselalpe, im Habachtal, am Gamseck, auf dem Sattel zwischen Elfer- und Zwölferkogel, im Untersulzbachtal in der Blaulanerklamm, im Lungau bei Mantersdorf und auf der Hutalpe im Zederhaustal, im Bergbau Rothgülden, bei Schelgaden, zu Stranach bei St. Michael, zu Altenberg und Dürrenrain bei Ramingstein. Fugger (*N. Jahrb. Miner.* **1878**, 10). — *Tirol*: Am Mullwitz-Aderl, im Inntal an mehreren Orten (Bergbau am Lavatscher Joch), bei Oberberg, im Eisack-Tal (früher Bergbau zu Gossensaß oberhalb Sterzing), im Pflersch-Tal, bei Klausen, im Passeyer-Tal (Schneeberg), bei Laar, bei Hall, von Foullon (*Jahrb. geolog. Reichsanst.* **38**, (1888) 1), bei Nassereit, am Rabenstein bei Sarutheien im Sarn-Tal, am Ciugledin im Bregezzo-Tal. G. vom Rath (*Z. d. Geol. Ges.* **16**, 1864) 264). — *Steiermark*: Bei Eisenerz am Erzberg, im Eisenstein-Bau von Oberzeiring, auf der Stangalpe bei Turrach (auf den Eisenerzlagerstätten), bei Baierdorf, F. Seeland (*Verhandl. geol. Reichsanst.* **1867**, 351; *N. Jahrb. Miner.* **1868**, 203), im Rettenegg-Graben nordöstlich von Ratten, bei Kaltenegg (Bergbau), bei Deutsch-Feistritz, am Offberg bei Rems hnigg, zu Rakovitz am Bacher, im Ursprung des Velluna-Grabens zwischen St. Veit und Roßwald, bei St. Martin im Rosental, auf beiden Seiten der Save, Hutle (*Miner. Steierm.* 1885, 21), zu Uebelbach bei Peggan. — *Kärnthen:* Am Hüttenberger Erzberg, zu Gaisberg bei Friesach im Maximilian-Stollen, bei Treffen nördlich von Villach, zu Neufinkenstein bei Villach, A. Brunlechner (*Jahrb. naturhist. Landes-Mus. Kärnthen* **18**, (1886) 74; *N. Jahrb. Miner.* **1888**, II, 412), in der Scharte nordöstlich von Radenthein, in den Gruben der Zirknitz und des Fleiß, bei Kentschach, zu Bleiberg in Trias-Kalkstein, B. v. Cotta (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, 9, 33, 41, 53; *N. Jahrb. Miner.* **1863**, 367). Hupfeld (*Z. prakt Geol.* **5**, (1897) 233; *N. Jahrb. Miner.* **1898**, I, 489), bei Krenth, westlich von Bleiberg, R. Rosenlecher (*Glückauf* **30**, (1894) Nr. 76, 77; *N. Jahrb. Miner.* **1896**, I, 66), östlich von Bleiberg, bei Raibl als Auskleidung unregelmäßiger Hohlräume im obertriadischen Dolomit („Röhrenerz", „Schrifterz"), Niederrist (*N. Jahrb. Miner.* **1852**, 772), F. Posepny (*Verhandl. geol. Reichsanst.* **1873**, 170; *N. Jahrb. Miner.* **1874**, 652), bei Raibl, Von Schweinitz (*Glückauf* **46**, (1910) 687), bei Mieß (Miß), B. v. Cotta, im Oswaldi-Bau, im Kalk von Schwarzenbach, Jankouz, Savoria, Petzen, Bleiburg, Rischberg und Topla, am Ursula-Berge auf Bergbau Hochobir, bei Kappel, bei Windisch-Bleiberg, auf der Rudnig-Alpe bei Rosegg u. a. Brunlechner (*Die Mineralien Kärnthens* **1884**, 39); Höfer (*Die Mineralien Kärnthens* **1891**, 23). In der alpinen Trias bei Dellach im Oberdrautal mit Wulfenit. O. Sussmann (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **51**, (1901) 265). — *Krain*: Zu Alpen oder Planina oberhalb Assling, bei Podkraj unweit Steinbrück, im Planica-Tal südlich von Ratschach, im Bergbau Novine westlich von Pölland, zu Knapouše, bei Littai, zu St. Martin und in der Nähe, zu Teršiše bei Nassenfun, zu Srednik bei St. Ruprecht, an der Rošca-Höhe, im Bergbau Reichenberg, Lepejne, auf der Belšica, im Korošica-Graben bei St. Anna im Loibltale, in den Gailthaler Schichten, in den Sandsteinen an der Save zwischen Sandörfl und Loka (in Steiermark), im Vidernca-Graben bei Ponowitsch. Voss (*Die Mineralien Krains* **1895**, 14). [Die Karpathenländer (Galizien, Bukowina usw.) und die Illyrischen Länder siehe unter Ungarn].

Portugal: Bei Quinta de Soito in der Gegend von S. Joao de Pesqueira, bei Fentozelo, bei Quintanilha, Leonhard (*Topogr. Miner.* **1843**, 941), bei Albergaria velha (Gruben

von Braçal), Frenzel u. Arzruni (*Miner. Mitt.* [2] **3**, (1881) 507), zu Telhadella bei Albergaria velha. Breithaupt (*Miner. Studien* **1866**, 109).

Rußland: *Finland*: Bei Orijärvi, Stansvik in Helsinge, Karhuniemi in Lojo, Forsby in Perno, Luotola in Lunmäki, Porkala in Kyrkslätt, beim Hofe Ingeris in Uskeala, bei der Kapelle Vårdö bei Åland, bei Torro in Tammela, Wiik (*Mineral., Helsingfors* **1883**, 9), bei Pitkäranta. Leonhard (*a. a. O.*, 101); v. Kokscharoff (*Mater. Miner. Russl.* 2, 290). — *Livland*: Im Kreise Fellin. v. Kokscharoff. — *Polen*: Bei Miedzianagora, Kielce, Checin, Olowianka, Szukowskingorki, Bialogon, Jaworzno, Pluczko, Dlugosvyn, Strzygowice. — *Kaukasus*: Auf dem rechten Ufer des Chachabo, von Kokscharoff, zu Sanep bei Walagnercki im Distrikt von Wladikawkas, Carteron (*Ann. Min.* [4] 7, (1845) 4061), an der Mündung des Sradon in den Ardon (Hütte Alagir), v. Trautschold (*Schles. ges. vaterl. Cultur* **1891**, 61), am Berge Dsyschra (0.066 % Ag), südwestlich von Batalpaschinsk, Ekaterinin bei Chossak (Ag-haltig), Deuts Fundort, 13 Werst von Indysch, in Utschkalau, in Djalankol bei Indysch. Ganoff (*Z. Kryst.* 18, (1891) 631). — Am *Ural*: Auf den Gruben von Beresowsk, Pawlowsk und Anatolsk (am linken und rechten Ufer des Tagil, nordöstlich von Nischne-Tagilsk), Utkinsk (am rechten Ufer der Utka, und an der Bertewaja bei Nischne-Tagilsk), Blagodat bei Beresowsk, Smolinsk am unteren Isset, auf den Kupfergruben bei Bogoslowsk und Kuknschewsk bei Miask, auch bei Satkinsk. G. Rose (*Reise* **1842**, II, 459), von Kokscharoff (*a. a. O.*, 288), in den Seifen von Kamenka und Sanarka, beim Dorfe Tungatárowa am Ui, im Konstantinowskij-Log (nordöstlich von Kotschkar), in Quarzgängen des Kohlenkalkes der Andrejewskij- (alias Bolotowskij)-Seife. Serebréjeff u. Arzruni (*Gornyi J.* 3, (1887) 263; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 531). In unregelmäßigen Körnern im Bogolowsk'schen Bergrevier. E. v. Fedoroff u. W. Nikitin (*Annuaire géol. minér. Russie* **3**, (1899) 91; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 698).

Schottland: In Castleland Hill in der Nähe von Inverkeithing in Fifeshire, A. Robertson jun. (*Edinb. phil J.* **1829**, 256; *Jahrb. Miner.* **1**, (1830) 508), bei Cumberhead in Lanarkshire, bei Leadhills (als Haupterz, in Baryt, auf Gängen in Granit), ebenso zu Wanlock Head in Dumfriesshire und Monaltrie in Madunshire, ferner bei Strontian in Argyleshire, Tyndrum in Perthshire, Aimville (nördlich von Kirknewton), J. St. Thomson (*Miner. Mag.* **10**, (1893) 143; *N. Jahrb. Miner.* **1895**, I, 11), nach Heddle auch im Sandstein der Orkney-Insel Rousay, Thomson, auf Islay, auf Coll. Leonhard (*Top. Miner.* **1843**, 95).

Schweden: In *Dalarne*: Bei Skenshytha im Groß-Tuna-Kirchspiel im Glimmerschiefer, zu Storfallsberg im körnigen Kalk, im Grangjärde-Kirchspiel zu Rödsjöberg, im Säthen-Kirchspiel bei Bispberg (Betsberg), in Elfdal bei Rothendal, auf der Stor-Harus-Grube am Dalelf, im Stora-Skedvi-Kirchspiel, im Stora-Kopparberg-Kirchspiel bei Finbo, im Säffens-Kirchspiel zu Malmbergshöid, bei Garpenberg, bei Folkärna auf den Bäsinge-Gruben, im Svardsjö-Kirchspiel auf dem Svartviks-Grubenfeld, im Norrbercker Kirchspiel, im Rättvicks-Kirchspiel zu Martanberg. A. Daubrée (*Ann. Min.* [4] **4**, (1843) 199; *N. Jahrb. Miner.* **1845**, 223). — In *Westmanland*: Bei Nyakopparberg zu Svepareberg, zu Christienberg, auf den Gruben von Kafveltorp, bei Hällefors, im Grythytte Kirchspiel zu Björskognäs, am Salberg bei Sala (als Haupterz). — In *Wermland*: Bei Philipstadt auf den Nordmarksgruben, Hj. Sjögren (*Geol. Fören.* **7**, 124; *N. Jahrb. Miner.* **1886**, II, 29), im Glafra-Kirchspiel auf Ruds-Gruben, im Silbodals-Kirchspiel bei Tvärdalen, in Kroppa bei Hornkullen, bei Taberg. G. Nordenskjöld (*Geol. Fören.* **12**, 348; *N. Jahrb. Miner.* **1893**, I, 20). — In *Södermanland*: Auf Eiland Utö, A. Daubrée, bei Nyköping in Tunaberg. — In *Upland*: Im Hafverö-Kirchspiel. — In *Småland*: In Gladhammers Kirchspiel zu Kalmar, im Fröderyds Kirchspiel zu Frederiksberg. — In *Schonen*: Bei Göslef im Nöbelöffs-Kirchspiel. — In *Jemtland*: Bei Areskutan bei Gustafsberg. — In *Pitea Lappmark* zu Nasafjell; auf der Zinkerz-Lagerstätte von Åmmeberg bei Ackersund am Nordostende des Wetternsees. Turley (*N. Jahrb. Miner.* **1867**, 220); Leonhard (*Top. Miner.* **1843**, 95).

Schweiz: In den Kantonen Bern, Wallis. Kenngott (*Miner. Schweiz* **1866**, 369), Weiser (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 986), Uri, Kenngott, R. v. Fellenberg-Rivier (*N. Jahrb. Miner.* **1869**, 373). Graubünden.

Serbien: Im Maidanpeker Revier, J. Abel (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1851**, II, 57; *N. Jahrb. Miner.* **1852**, 756), bei Rudnik. A. Ehrenberg (*Z. B. H. Sal.* **36**, (1888) 281; *N. Jahrb. Miner.* **1890**, II, 74); J. R. Pfeiffer (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) Nr. 1; *N. Jahrb. Miner.* **1893**, II, 60).

Spanien: In Jaen Bailén, Guarromán, La Carolina, Hiendelaencina in Guadalajara), Ciudad-Real (El Horcajo, Villagutierrez, Almodóvar el Campo, sehr Ag-haltig), Toledo (bei Mazarambros), Santander (bei Peñavieja, auf Grube Golosa bei Viesgo, bei Andara an den Picos de Europa), Tarragona (bei Belmut), Gerona (Grube Casandra bei Ribas), Badajoz (bei Zarzacapilla), Galicia (Provinz Lugo), Murcia (bei Cartagena), Alava (bei Barambio,

am Monte Ingach), Vizcaya (bei Ezcaray), Granada (Sierra de Gador), Almeria (bei La Esperanza und Pulpí, besonders aber in der Sierra Almagrera auf vielen Gruben, teilweise als das von NAVARRO (*Actas de la Sociedad de Hist. nat.* [2] **4**, (1895) 14) als *Quirogit* beschriebene Mineral).

Ungarn, andere Karpathengebiete und benachbarte Länder: Bei Schemnitz auf den meisten Erzgängen in Grünsteintrachyt und Syenit. M. V. LIPOLD (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **17**, (1866) 317; *N. Jahrb. Miner.* **1868**, 363); F. v. RICHTHOFEN (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **10**, 67; *N. Jahrb. Miner.* **1859**, 835). An anderen Orten, in größeren Mengen besonders zu Altgebirg, bei Dobschau in der Quodlibet-Grube, bei Rézbánya (im Inneren der Erzstöcke meist in Cerussit übergegangen, frisch in den peripherischen Kontaktgebilden), im Reichenstein-Bergbau im Valle Succa, PETERS (*Ber. Wien. Akad.* **44**, (1861) 108), bei Turcz, B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **25**, 69; *N. Jahrb. Miner.* **1866**, 367), bei Misbánya, Strimbul, Felsöbánya (Ignatzi-Stollen), B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 81; *N. Jahrb. Miner.* **1861**, 499), bei Kapnik (auf allen Erzgängen), B. v. COTTA, bei Borsa Makerlo im Troyaga-Gebirge, nördlich von Hálmágy, bei Dognacska (Peter- und Paul-Grube), Oravicza, Szászka, Ruskitza im Münisch-Tal oberhalb Bozovich. — *Siebenbürgen*: Im Bergbau Dalea (an der ungarischen Grenze bei Rézbánya), bei Oláh-Láposbánya, bei Rodna (Orádna), G. VOM RATH (*Z. Kryst.* **5**, (1880) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1881**, I, 184), P. WEISZ (*Jahrb. ungar. geol. Anst.* **9**, (1891) 105; *N. Jahrb. Miner.* **1892**, II, 72), bei Offenbánya, B. v. COTTA, bei Füzesd im Malaier-Gebirge, Tekerö (auf Szent-György), Nagy-Almas (auf der Mindszent-Grube), Kis-Almas, Stanizsa, Boicza, Trujta, Nagyág (im Csetroser Gebirge), H. HÖFER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **15**, 240; *N. Jahrb. Miner.* **1866**, 464), bei Kis-Muncsel, Pojána Morulni. B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, (1859) 411; *N. Jahrb. Miner.* **1860**, 360). — *Galizien*: Bei Truskawice, Lyota, Wodna, Balin, Jaworzno und Dlugoszyn. — *Bukowina*: Bei Kirlibaba (0.4% bis 0.5% Ag), WALTER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **26**, (1876) 387), im Stronior-Gebirge. — Die *Illyrischen Länder*: *Slavonien*: Oberhalb Ledincze. *Kroatien*: Bei Tirgove, auf dem Zriny- und Tomasicza-Lager, S. HÖRHAYER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **51**, (1903) Nr. 7 u. 8); bei Pilar im Lika-Tal. *Dalmatien*: Bei Dernis; bei Gradac. *Bosnien*: Bei Kreševo, fünf Stdn. nordwestlich von Sarajevo; an der Varěska plamina, Cemerna, Ozren, Svisda und vielen anderen Orten. HERBICH (*N. Jahrb. Miner.* **1880**, II, 96); FR. POECH (*L'ind. minér. de Bosnie-Herzégovine*, **1900**).

γ) Lagerstätten des Bleiglanzes. — Die wichtigsten, abbauwürdigen Bleiglanzlagerstätten sind: In Europa. Deutschland: *Harz*: Gebiet von Claustal im Oberharz. A. v. GRODDECK (*Z. d. Geol. Ges.* **19**, (1866) 693); L. BENSHAUSEN (*Abh. geol. Landesanst.* [2] **30**, (1900) 246); F. KLOCKMANN (*Berg- und Hüttenwesen des Oberharzes, Stuttgart* **1895**, 43); B. BAUMGÄRTEL (*Oberharzer Gangbilder, Leipzig* **1907**); ED. FUCHS u. L. DE LAUNAY (*Traité des gîtes Minér., Paris* **1893**, II, 580); STELZNER-BERGEAT (*Die Erzlagerstätten, Leipzig* **1905/06**, II, 763); R. BECK (*Lehre von den Erzlagerstätten*, 3. Aufl., *Berlin* **1909**, I, 363). Rammelsberg bei Goslar im Unterharz. FR. WIMMER (*Z. B. H. Sal.* **25**, (1877) 119); B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **23**, (1864) 369); A. W. STELZNER (*Z. d. Geol. Ges.* **32**, (1880) 809); H. SÖHLE (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **47**, (1899) 563); G. KÖHLER (*Z. B. H. Sal.* **30**, (1882) 31); J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* **2**, (1894) 193); F. KLOCKMANN (*a. a. O.*, 52); A. v. GRODDECK (*Geognosie des Harzes*, 2. Aufl., *Clausthal* **1883**, 118); FUCHS u. DE LAUNAY (582); STELZNER-BERGEAT (329); H. BECK (136). Die Neudorf-Harzgeroder Gänge im anhaltischen Ost-Harz. H. CREDNER (*Uebers. der geogr. Verhältn. Thüringens und des Harzes, Gotha* **1843**, 123); KEGEL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **36**, (1877) 397); C. BLÖMCKE (*Ueber die Erzlagerstätten des Harzes, Wien* **1885**, 85); H. FISCHER (*Gutachten über die Anhaltinischen Blei- und Silberwerke, Harzgerode* **1894**); STELZNER-BERGEAT (771); BECK (367). — *Sachsen*: Freiberger Revier. S. F. W. VON CHARPENTIER (*Miner. Geographie der kursächsischen Lande, Leipzig* **1778**); H. MÜLLER bei COTTA (*Gangstudien, Freiberg* **1847**, I, 101); H. MÜLLER (*Freiberg's Berg- und Hüttenwesen, Freiberg* **1887**, 98; *Die Erzgänge des Freiberger Bergreviers, Leipzig* **1901** [mit vollst. Bibliographie]); A. VOGELSANG bei COTTA (*Gangstudien* **1848**, II, 19); H. MÜLLER u. B. R. FÖRSTER (*Gangstudien aus dem Freiberger Revier, Freiberg* **1869**); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 582); STELZNER-BERGEAT (II, 755); BECK (349). — *Schlesien*: Niederschlesien. A. FLECK (*Glückauf* **46**, (1910) 1009). Im Muschelkalk der Tarnowitzer Mulde. KRUG VON NIDDA (*Z. d. Geol. Ges.* **2**, (1849) 206); F. RÖMER (*Geologie von Oberschlesien, Breslau* **1870**); CAPPEL (*Z. B. H. Sal.* **35**, (1887) 99); R. ALTHAUS (*Jahrb. geol. Landesanst.* **12**, (1891) 37); A. SACHS (*C.-B. Miner.* **1904**, 40; *Die Bodenschätze Schlesiens, Leipzig* **1906**, 117 [ausführliche Literatur]); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 621); R. BECK (II, 279). — *Rheinland und Westfalen*: Im Bundsandstein zwischen Call und Mechernich im Norden der Eifel („Knottenerze von Commern"). C. v. OEYNHAUSEN u. H. v. DECKEN (*Karsten's Arch.* **9**, (1825) 29); HOLER (*Berggeist* **11**, (1866) 281, 289; **12**, (1867) 80, 83, 91); C. DIESTERWEG (*Z. B. H. Sal.* **14**, (1866), 159); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 553); STELZNER-BERGEAT (II, 1067); BECK (II, 175). Im Kohlenkalk der Umgebung von Aachen

(Grube Diepenlinchen bei Stolberg). Holzappel u. Siedamgrotzky (*Berghüttenm. Exkursionskarte in die Umgegend von Aachen* **1886**); H. v. Decken (*Orographisch-geognost. Uebersicht von Aachen, Aachen* **1866**); W. Schiffmann (*Z. B. H. Sal.* **36**, (1888) 83); C. Danty (*Z. d. Geol. Ges* **45**, (1893) 594); Ch. Timmerhaus (*Les gîtes métallifères de la région de Moresnet, Liège* **1905**); Stelzner-Bergeat (II, 1061); Beck (II, 265). Ramsbeck im Bergrevier Brilon. L. Haler (*Z. B H. Sal.* **42**, (1894) 77); Stelzner-Bergeat (775); Beck (II, 351). Bensberg und Gladbach bei Köln. E. Ruff (*Beschr. des Bergreviers Deutz,* **1882**); W. Petersson (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **58**, (1899) 607); Stelzner-Bergeat (II, 775); Beck (II, 752). Die Gangzüge bei Ems und bei Holzappel in Hessen-Nassau (die wichtigsten sind die der Gruben „Gute Hoffnung" bei Werlau, „Merkur" bei Ems, „Friedrichssegen" bei Oberlahnstein). Bauer (*Karstens Arch.* **15**, (1841) 137); Wenckenbach (*Beschr. der im Herzogtum Nassau aufsitzenden Erzgänge, Wiesbaden* **1861**); L. Sonhrim (*Jahrb. geol. Landesanst.* **1892**, 96); Oberbergamt (*Eine Beschr. der Bergreviere Wiesbaden und Diez, Bonn* **1893**, 91); Fuchs u. de Launay (II, 523); Stelzner-Bergeat (II, 722). Im Keupersandstein von Freyburg in der bayerischen Oberpfalz. E. Kohler (*Geogn. J. B., München* **1902**); F. Pošepny (*Ueber die Genesis der Erzlagerstätten,* **1893**, 173); Stelzner-Bergeat (II, 431). — Oesterreich-Ungarn: *Böhmen:* Bei Přibram. W. Vogelsang bei Cotta (*Gangstudien, Freiberg* **1850**, II, 305); J. Grimm (*Die Erzniederlage von Přibram, Prag* **1855**); Rubanek (*Oesterr Z. Berg-Hüttenw.* 26, (1878); S. Schmid (*Bilder von den Erzlagerstätten zu Přibram, Wien* **1887**); F. Pošepny (*Arch. prakt. Geol., Freiberg* **1895**, II, 609); A. Hofmann (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, (1905) 119); Fuchs u. de Launay (II, 569); Stelzner-Bergeat (II, 781); Beck (I, 372). *Kärnten:* Bleiberg. F. Mohr (*Die Gebirgsgesteine, Lagerungsverhältnisse und Erzlagerstätten zu Bleiberg in Kärnten* **1810** [Manuskript]); C. Peters (*Oesterr. Z. Berg- Hüttenw* **11**, (1863) 173); L. Sness (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **17**, (1869) 259, 266); F. Pošepny (*Verh. geol. Reichsanst.* **20**, (1870) 19); Hupfeld (*Z. prakt. Geol.* **5**, (1897) 233); Fuchs u. de Launay (II, 525); Stelzner-Bergeat (II, 1073); Beck (II, 292); F. Pošepny (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **23**, (1873) 317); Ackerbauministerium (*Geol. Bergm. Karten mit Profilen von Raibl nebst Bildern von den Blei- und Zink-Lagerstätten in Raibl, Wien* **1903**); Fuchs u. de Launay (II, 525); Stelzner-Bergeat (II, 1079); Beck (II, 788). *Ungarn:* Schemnitz (Selmeczbánya) im niederungarischen Erzgebirge. B. v. Cotta u. v. Fellenberg (*Die Erzlagerstätten Ungarns und Siebenbürgens, Freiberg* **1862**); M. v. Lipold (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **17**, (1867) 317); S. Szabó, L. Csek u. G. Gezell (*Die Erzgänge von Schemnitz und deren Umgebung* [Karte], **1883**); L. Litschauer (*Z. prakt. Geol.* **1**, (1893) 174); Fuchs u. de Launay (II, 525); Stelzner-Bergeat (II, 653); Beck (I, 473). Im östlichen Csetrás-Gebirge (Siebenbürgen). Semper (*Abhandl. geol. Landesanst.* [2] Heft **33**, (1900) 1). — Schweiz: C. Schmidt (*Handwörterb. der Schweiz. Volkswirtsch., Bern* **1907**, III, 91); W. Hotz (*Z. prakt. Geol.* **17**, (1909) 34); Oberschuir (*Berg- u. hüttenm. Rundsch.* **5**, (1909) 261). — Frankreich: Besitzt nur wenige Bleierzlagerstätten in der Bretagne, in den Ardennen, Pyrenäen und in Algier. Am wichtigsten der Gang von Pontpéan (südlich von Rennes in der Bretagne). Fuchs u. de Launay (II, 498); Stelzner-Bergeat (II, 797). — England: Im Kohlenkalk von Derbyshire, Northumberland, Durham, Cumberland und Westmoreland. B v. Cotta (*Die Lehre von den Erzlagerstätten,* 2. Aufl., *Freiberg* **1861**, II, 494); Phillips-Louis (*A treatise of ore deposit,* **1896**, 264); Stelzner-Bergeat (II, 1098); Beck (II, 272). Foxdale und Laxey (schottische Isle of Man). Phillips-Louis (*a. a. O.*, 304); Stelzner-Bergeat (II, 802). — Spanien: Die Hauptfundorte sind die Provinzen Jaen, Ciudad-real, Cordoba, Murcia und Badajoz. Von 5713 Gruben arbeiteten 1909: 292; Span. General-Steuerdirektion (*Estadistica de la Tributación Min. de España* **1909**; *Nachr. Handel Ind.* **1910**, Nr 132, 4). Bei Linares (am wichtigsten) und La Carolina-Sta. Elena (Provinz Iaen im östlichen Teile der Sierra Morena), bei L'Hoscajo (Provinz Ciudad Real) und bei Costuera (Distrikt von Badajoz). Caron (*Z. B H. Sal.* **28**, (1880) 119). Cabo de Gata. Pié y Allué (*Z. prakt. Geol.* **5**, (1897) 28); Beck (I, 357). Mazarrón (Provinz Murcia). R. Pilz (*Z. prakt. Geol.* **13**, (1905) 358; *Dissert., Freiberg* **1907**; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 82); D. F. Villasante y Gomez (*La industria de Mazarrón* **1892**; *Revista Miner.* **1902**, Nr. 1393); D. F. Izuardi (*Revista Miner.* **1902**, Nr. 1873); Fuchs u. de Launay (II, 557); Stelzner-Bergeat (II, 803); Beck (I, 372). — Italien: Campiglia Marittima (Toskanische Maremne). P. Savi (*Abbozo de carta geol. de prov. Pisana* **1863**); F. Hoffmann (*Karstens Arch.* **13**, (1839) 24); G. vom Rath (*Z. d. Geol. Ges.* **20**, (1868) 307); B. Lotti (*Boll. geol.* **1883**. Nr. 1 u. 2; **1900**, Nr. 4); Fuchs u. de Launay (II, 559); Stelzner-Bergeat (II, 1155). Toskana, Altini bei Massa Marittima. Schnass (*Glückauf* **47**, (1911) 1101). Gessotäler. L. Colomba (*Boll. soc. geol. ital.* **23**, (1904) 393; *Z Kryst.* **42**, (1907) 86). In den Gebieten von Fiumedinisi und Novara di Sicilia (Fondachelli). G. La Valle (*Die Erzlagerst. Siziliens in der Prov. Messina,* 2. Heft. *Messina* **1904**, 35; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 91). Südwest-Sardinien Stockfleth (*Verh. Ver. Rheinl.* **1897**, 66; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 195). Im silurischen Kalkstein des Bezirks von Iglesias (südwestl. Sardinien) (am bedeutendsten Grube Monteponi). A. Dannenberg (*Z. prakt. Geol.* **4**, (1896) 255); C. Capacci (*Studio*

sulle miniere di Monteponi, Montevecchio e Malfidano i Sardegna, Roma **1897**); Duenkel (*Z. B. H. Sal.* **50**, (1902) 622); G. Zoppi (*Descriz. geol. miner. dell' Iglesiente, Sardegna* **1888**); Marx (*Z. B. H. Sal.* **40**, (1892) 263); Fuchs u. de Launay (II, 387); Stelzner-Bergeat (II, 796, 1094); Beck (I, 382). Barytische Erzgänge im Revier von Sarrabus (Südwest-Sardinien). Traverso (*Ann. Mus. Civ. Gen.* **16**, (1880) 493); de Castro (*Descriz. e carta geol. de la zona argentifera del Sarrabus* **1890**); Fuchs u. de Launay (II, 769); Stelzner-Bergeat (II, 797); Beck (I, 382). Bleiglanzmassen am nördlichen Ende des Eisenerzlagers von Rosseto (Elba). B. Lotti (*Rass. Miner.* **21**, (1904) 241; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 90). — Griechenland: Im kristallinen Schiefergebirge von Laurion (Südosten von Attika). A. Cordella (*Le Laurium, Marseille* **1871**; *Miner. geol. Reiseskizzen aus Griechenland, Leipzig* **1883**; *ὁ μεταλλεύτικος πλοῦτος τῆς Ἑλλάδος, Ἐν Ἀθήναις* **1902**); R. Nasse (*Z. B. H. Sal.* **21**, (1893) 12); R. Simonet (*Bull. soc. industr. minér.* [2] **12**, (1883) 641); R. Lepsius (*Geologie von Attika, Berlin* **1893**, 63); J. J. Binder (*Laurion. Die attischen Bergwerke im Altertum, Laibach* **1895**); M. F. (*Z. prakt. Geol.* **4**, (1896) 153); C. v. Ernst (*Jahrb. Bergakad., Wien* **1902**, 447); Fuchs u. de Launay (II, 375); Stelzner-Bergeat (II, 1100); Beck (II, 250); L. Guillaume (*Ann. Min.* [9] **15**, (1909) 5). — Serbien: Podrinie (Kroupani), Avala, Koutchaïna. A. Muzet (*Bull. soc. ind. min.* [4] **15**, (1911) 133). — Bulgarien: Rhodope-Gebirge im Departement Kustendil usw. Muzet (*a. a. O.*, 145). — Schweden: Sala (Westmanland). O. Gumaelius (*Sverige Geol. Undersöken, Bladet Sala* **1868**; *Geol. Fören.* **1**, (1832/34) 162); W. Hisinger (*Vers. einer miner. Geographie von Schweden*, übers. von Fr. Wöhler, **1826**, 124); B. v. Cotta (*a. a. O.*, 538); Fuchs u. de Launay (II, 611); Stelzner-Bergeat (II, 1166); Beck (I, 161). — Norwegen: Svenningdal (Nord-Norwegen); S. Helgeland (*Norges Geol. Undersög.* Nr. 29, *Kristiania* **1900**); J. H. L. Vogt (*Z. prakt. Geol.* **10**, (1902) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, I, 398); Stelzner-Bergeat (II, 806); Beck (I, 358). Traag in Bamle (Westseite des Skienfjords). J. H. L. Vogt (*Z. prakt. Geol.* **15**, (1907) 210; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 79); Beck (I, 359). — Rußland: Smejinogorsk (Schlangenberg) im südlichen Altai. R. Spring (*Z. prakt. Geol.* **13**, (1905) 135; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 255). Grube „Tschudak“. P. Philipenko (*Nachrichten* (*Iswjestiga*) *der Tomsker Univ.* **1906**; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 368); Stelzner-Bergeat (II, 812); Beck (I, 406). Zirianowskische Gruben (Süd-Altai). Foniakoff (*Rev. Min.* **29**, (1893) 109); Stelzner-Bergeat (II, 812, 35). Gruben von Salais (Nordost-Altai). Foniakoff; Stelzner-Bergeat. Bei Nagolnoe und Nagolschick (Donetzbecken). Sokoloff u. Tschernyscheff (*Guide des excursions du VII. Congrès géol. intern.* **1897**, XV, 25); Ljadoff (*Russ. Berg- und Hütt.-J.* **1892**, Nr. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 300; *Rev. Min.* **21**, (1893) 332). Bei Alaghir, westlich von Wladikawkas (Nord-Kaukasus). Krusch (*Z. prakt. Geol.* **7**, (1899) 43) nach Strishoff (*Echo. Mines* **1898**). Olkusz in Polen. Kontkiewitsch (*Bergjourn.* **1902**, I, 149; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, I, 227; *Eng. Min. J.* **78**, (1904) 302; *Z. prakt. Geol.* **12**, (1904) 286).

Amerika. Vereinigte Staaten: Ch. L. Henning (*D. Erzlagerst. d. Vereinigt. Staaten v. Nordamerika, Stuttgart* **1911**, 200). W. R. Ingalls (*Lead and Zinc in the U. St. of America, New York* **1908**). Park City (Wahsatu-Gebirge), Utah. E. Reyer (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **40**, (1881) Nr. 8; *N. Jahrb. Miner.* **1886**, I, 433); W. P. Jenay (*Min. and Scientif. Press* **1906**; *Preliminary Rep. on the Daly Indge-Mine*, Fbr. **1903**); R. Beck (II, 277); Stelzner-Bergeat (II, 1117). Eureka in Nevada. J. S. Curtis (*U. St. Geol. Surv., Monographs* **7**, (1884)); A. Hayne (*U. St. Geol. Surv., Monographs* **20**, (1892)); J. S. Newberry (*School Min.* **1880**); Beck (II, 256); Stelzner-Bergeat (II, 702). Leadville in Colorado. S. F. Emmons (*U. St. Geol. Surv. Monogr.* **12**, (1886)); F. T. Freeland (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **14**, (1885) 181); Ch. M. Rolker (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **14**, (1885) 273); C. Henrich (*Eng. Min. J.*, 28, (1879) 470; **45**, (1879) 43); A. A. Blou (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **18**, (1889) 145); J. F. Kemp (*Ore deposits*, 3. Aufl., **1900**, 262); J. F. Emmons u. J. D. Irving (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **32**, (1907)); Stelzner-Bergeat (II, 1112); Beck (II, 234). Aspen-Distrikt. J. E. Spurr (*U. St. Geol. Surv., Monogr.* **31**, (1898)); Henrich (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **17**, (1889) 156); Newberry (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **18**, (1890) 273); Stelzner-Bergeat (II, 1116). *Mississippi-Tal*: Die Erzregion des oberen Mississippi-Tals im südwestlichen Wisconsin, östlichen Jowa und nordwestlichen Illinois. Whitney (*Rep. of a Geol. Surv. of the Upper-Mississippi Lead Region, Albany* **1862**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, (1863) 310, 318); W. P. Blake (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **12**, (1894) 629; *Z. prakt. Geol.* **2**, (1894) 64); W. P. Jenney (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **22**, (1893) 171, 621); F. C. Chamberlin (*Wisconsin Geol. Surv.* **4**, (1882) 451; *Bull. Geol. Soc. Am.* **5**, (1894) 78); Whitney (*Rep. on the Geol. Surv. of the State of Jowa* **1**, (1858) 324; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, (1860) 317); Leonhard (*Jowa Geol. Surv.* **6**, (1896) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1898**, I, 74); Bain (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **225**, (1904) 202; **246**, (1905)); Stelzner-Bergeat (II, 1109). Zentral- und Südost-Missouri, Missouri-Kansas-Gebiet. A. Winslow (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **24**, (1896) 634; *Missouri Geol. Surv.* **7**, (1894) 645); A. Schmidt

(*Trans. St. Luis Acad. Sc.* **3**, 246; *Die Blei- und Zinkerzlagerstätten von Südwest-Missouri, Heidelberg* **1876**); J. D. Robertson (*Am. Geol.* **1895**, 235); Wilson, Clerc u. Davey (*Eng. Min. J.* **43**, (1887) 397); Stelzner-Bergeat (II, 1105). Arkansas. J. C. Branner (*Am. Rep. Geol. Surv. Arkansas* 5, (1900); *Am. Inst. Min. Eng.* **31**, (1902) 572); H. F. Bain (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 32, (1902) 1); Adams (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **34**, (1904) 163); Adams, Purdne u. Bunlard (*U. St. Geol. Surv., Prof. Paper* 24, (1904)); Stelzner-Bergeat (II, 1105). Süd-Illionis-Kentucky. Uh. E. Burk (*Min. Ind.* **9**, (1901) 293); Ulrich u. Smith (*U. St. Geol. Surv., Prof. Paper* **36**, (1905)); Bain (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **255**, (1905)); Stelzner-Bergeat (II, 1111). — New Mexiko: W. Lindgren, L. C. Graton u. Ch. H. Gordon (*The Ore Deposits of New Mexico, U. St. Geol. Surv., Profess. Paper* **68**, (1910)). — Mexiko: Sierra Mojada (Staat Coahuila). Chisen (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **15**, (1887) 542); Malcolmson (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **32**, (1902) 100). Santa Eulalio bei Chihuahua. Weed (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **32**, (1902) 396); Hill (*Eng Min. J.* **76**, (1903) 158). Mapini (Staat Durango). Naumann (*Z. d. Geol. Ges.* **50**, (1898) 106); Esuidero (*Min. Mex.* **31**, (1892) Nr. 4; *Min. Mex.* **31**, (1893); **34**, (1899); **35**, (1899); **38**, (1901)). Stelzner-Bergeat (II, 1126). — Britisch-Kolumbien (Canada): Rose (*Glückauf* **47**, (1911) 856, 941). — Die weit verbreiteten Lager Alaskas sind bisher nicht abgebaut worden. Henning (265).

Australien: Brokenhill (N.-S.-Wales). Jaquet (*Mem. of the Geol. Surv., N.-S.-Wales* **1894**); G. Eisfelder (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **57**, (1898) Nr. 48); R. Beck (*Z. prakt. Geol.* 7, (1899) 65); Pittman (*Rec. Geol. Surv. N.-S.-Wales* **3**, (1892) II); Baber (*Ann. Min.* [9] **9**, (1896) 315); Stelzner-Bergeat (I, 364). Bei Zechan und Dunda (West-Tasmanien). Waller (*Rep. on the Zechan silver-lead mining field. Hobart* **1904**); Haber (*Z. B. H. Sal.* **48**, (1900) 432). Stelzner-Bergeat (II, 809); C. Blömcke (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **48**, (1884) 93).

Asien. Kleinasien: In den Vilayets Siwas, Brussa, Smyrna, Adana. Br. Simmersbach (*Z. B. H. Sal.* 52, (1904) 515; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 636). Im westlichen Anatolien. K. E. Weiss (*Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 249; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 313); G. Berg (*Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 365; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 315). — China: In den südwestlichen Provinzen. O. Junghann (*Berg- u. Hüttenw. in China*) bei P. Rohrbach (*Deutsche Kulturaufg. in China, Berlin-Schöneberg* **1910**, 104). — Japan: Selwyn (*Eng. Min. J.* **91**, (1911) 568). H. Grossmann (*Berg- u. hüttenm. Rundsch.* **7**, (1911) 245).

c) *Verbreitung des Bleis und Produktion.* — Relative Verbreitung von Pb in der Erdrinde bis zu einer Tiefe von 16 km: Der Gehalt von Pb ist mit etwa 4 Nullen zu schreiben (0.000 x %). J. H. L. Vogt (*Z. prakt. Geol.* **6**, (1898) 225, 314, 377, 413; 7, (1899) 101; *N. Jahrb. Miner.* **1900**, II, 239). Vgl. a. F. W. Clarke (*Bull. Phil. Soc. Washington* 2, (1889); *U. St. Geol. Surv. Bull.* **78**, (1891); **148**, (1897); *N. Jahrb. Miner.* **1898**, I, 477).

Die Produktion betrug, bezogen auf Rohblei, in metr. t (die mit * bezeichneten Angaben teilweise geschätzt) nach der Metallgesellschaft, Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M. (*Statistische Zusammenstellungen* **17**, (1911) 3):

Hier folgt erst Tabelle auf nächster Seite oben.

B. *Sonstige Vorkommen.* a) *In anderen Mineralien, im Flusssand und in den Fumarolen.* — In den Reicherzen des Comstock-Ganges (Golderzgänge): der California-Grube 5.7 %, der Ophir-Grube 4.15 %, Streetch bei Burthe (*Ann. Min.* [7] **5**, (1874) 717); Stelzner-Bergeat (II, 677). Reicherz der Bossick-Grube (bei dem Minenort Querida, nördlich von Rosita) mit 10.18 % Pb. Cross (*U. St. Geol. Surv. Ann. Rep.* **17**, (1895,96) II. 263); Emmons (*Ebenda*, **1896**, 405; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **26**, (1896) 733); Clark (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 7, (1879) 21); Stelzner-Bergeat (II, 984). — Die Silbererze im „Cascaja" am Cerro de Pasco in Peru mit 1.25 % $PbCO_3$. Raimondi (*Memoria sobre el Cerro de Pasco, Lima* **1885**; *Le minéraux du Pérou* **1878**); d'Aniandi (*I metalli* I. 182); Fort (*Ann. constr. civil. Min. e. Ind. d. Peru* [2] **1**, (1901), Nr. 1); Stelzner-Bergeat (II, 314). — Die Kupfererze der Silbergrube Kosaka im Bezirk Akita im Norden der japanischen Halbinsel haben hohen Pb-Gehalt. X. (*Les Mines de Japon, Paris* **1900**, 38); Stelzner-Bergent (II, 717). — In den Bohnerzen des Schweizer Jura. Greppin (*8. livre Mat. p. l. carte géol. de la Suisse* **1896**); Stelzner-Bergeat (II, 1249). — In Pyriten. In denen von Agordo 0.45 % Blei. A. Picutti u. E. Stoppani (*Rend. Accad. Napoli* [3] **10**, (1904) 362; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 70). — In den alluvialen Seifen am Col Négre, am Cap Garonne. Lotti (*Rass. Miner.* **14**, (1901), Nr. 16; *Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 281; *Depositi dei minerali metalliferi*, 116; *Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 281); Stelzner-Bergeat (II, 1259). PbS im fein

Produktionsland	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910
Spanien	172500	164300	177800	180700	180900	185800	183300	184000	191600
Deutschland	140300	145300	137600	152600	150700	142300	164100	167900	157900
Frankreich	18800	23300	18800	24100	25600	24800	26100	26900	*21000
Großbritannien	25800	31300	24400	23300	24000	27500	29700	28200	30500
Belgien	18900	20300	23500	22900	23800	27500	35700	40300	*39600
Italien	26500	22100	23500	19100	21300	23000	26000	22100	*16000
Oesterreich-Ungarn	11700	12400	13100	13500	16400	15000	14600	14000	17500
Griechenland	15900	16100	15200	13700	12100	13800	16000	15300	16800
Schweden	800	700	600	600	800	800	300	200	*300
Rußland	*300	*300	*300	*300	*300	*100	*100	800	1200
Türkei (asiat.)	3700	7600	10700	10400	9600	10400	11800	12100	12700
Vereinigte Staaten	258400	310200	302200	*294000	343800	371100	318400	*350300	*371600
Mexiko	94100	48500	83900	*75000	*5400	*72000	*110000	*118000	*126000
Canada	10400	8200	17200	25700	24800	21600	19600	20800	15000
Japan	1600	1700	1800	2300	2800	3000	2900	3400	*3500
Australien	82100	89600	119400	107000	93000	97000	119000	77200	98800
Uebrige Länder	200	700	300	200	200	800	500	4100	12900
Weltproduktion	882000	902600	970300	965400	984100	1036500	1078100	1085600	1132900
Wert der Produktion in 1000 Mark	199700	210200	233800	266400	343400	397900	293100	285500	295000

zerteilten Zustande im Sande des Uruch und seiner Nebenflüsse (Kreis Wladikawkas), sowie in fluvioglazialen Ablagerungen am Fuße der Kaukasusvorberge des Ter-Gebietes. STRICHOW (*Bergjourn.* **1902**, III, 153; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, I, 223); STELZNER-BERGEAT (II, 1260). — Als PbS in den Fumarolen der jüngsten Vesuveruption. A. LACROIX (*Compt. rend.* **143**, (1906) 723; *C.-B.* **1903**, I, 61); F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 235; *C.-B.* **1906**, II, 1353; *Compt. rend.* **143**, (1906) 921; *C.-B.* **1907**, I, 297). In Laven (des Vesuvs) als $PbSO_4$, verunreinigt mit $PbCl_2$ und basischem Cuprisulfat. A. SCACCHI (*Rend. Accad. Napoli* **1877**, H. 12; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 513). — 1.68 % PbO (radiaktiv) in dem Anteil eines roten grönländischen Flußspats, der spez. schwerer als 3.19 ist. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 23).

b) *In Industrieprodukten.* — Im Flugstaub von Pyriten. PLAYFAIR (*Chem. N.* **39**, (1879) 243; *Dingl.* **234** (1879) 160). Im Anodenschlamm der elektrolytischen Bleiraffinierung. [Näheres unter V, A, k (S. 55).] — In Antifriktionsmetallen, Lagermetallen und in Bronzen (s. a. ds. Handb. V, 1, 1309). — In Gummiwaren (zum Zwecke der Beschleunigung der Vulkanisierung. J. BOES (*Ap.-Ztg.* **22**, (1907) 1105; *C.-B.* **1908**, I, 417). — In Küchengeräten. P. CARLES (*Rev. intern. falsif.* **20**, 162; *C.-B.* **1908**, I, 2196). — In Emaille. J. GRÜNWALD (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] **11**, 271; *C.-B.* **1908**, II, 1644). — In Glasuren von Tongefäßen. G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **37**, 352; *J. B.* **1904**, 750); N. P. MARASNEW (*Z. Unters. Nahr. Genussm.* **15**, 338; *C.-B.* **1908**, I, 2651). — In Kinderspielwaren (Puppengeschirren). O. MEZGER u. K. FUCHS (*Z. angew. Chem.* **21**, 1556; *C.-B* **1908**, II, 623). — In Zinnsoldaten. STOCKMEIER (*Z. öffentl. Chem.* **14**, 208; *Z. angew. Chem.* **21**, 1453; *Z. anal. Chem.* **47**, 693; *C.-B.* **1908**, II, 238). — Im Stanniol. A. VOGEL (*N. Repert.* **19**, 348; *C.-B.* **1870**, 250; *J. B.* **1870**, 1086). — In Kaliumjodid. E. SCHERING (*Ber.* **12**, 156; *J. B.* **1879**, 234). — In Wismut. A. CLASSEN (*Ber.* **23**, 938; *J. B.* **1890**, 99); A. HILGER (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 391; *N. Repert.* **24**, 704; *J. B.* **1875**, 903). — In Weinsäure. E. KLINGELHÖFFER (*N. Jahrb. Pharm.* **39**, 86; *J B.* **1873**, 957). — In Weinstein, Weinsäure und Zitronensäure. R. R. TUTLOCK u. R. T. THOMSON (*Analyst* **33**, 173; *C.-B.* **1908**, II, 100). — Im Spiritus formicarum. A. GEHEEL (*Arch. Pharm.* [3] **10**, 41; *J. B.* **1877**, 1014). — Im Filtrierpapier. W. WICKE (*Ann.* **112**, 122; *J. B.* **1859**. 200). — In Abziehbildern. H. LÜHRIG (*Pharm. C.-H.* **46**, 835; *C.-B.* **1905**, II, 1696). R. WEBER (*Z. öffentl. Chem.* **12**, 108; *C.-B.* **1906**, I, 1465).

c) *In Nahrungs- und Genussmitteln.* — In Nahrungsmitteln, die in zinnernen Behältern aufbewahrt waren. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* **3**; *Chem. N.* **44**, 244; *J. B.* **1881**, 1301). — Im Fleischextrakt. BALLAND (*Compt. rend.* **111**, 895; *J. B.* **1890**, 2773). —

In der Milch. BAUM u. SEELIGER (*Arch. Tierheilk.* **1895**, Nr. 4 u. 5; *Milch-Z.* **25**, 87; *J. B.* **1897**, 918). — In Hefen und in Bieren. L. NATHAN u. A. SCHMIDT (*C.-B. Bakter.* (II) **15**, (1905) 349; *C.-B.* **1906**, I, 101). — In gärenden Mosten. L. NATHAN (*C.-B. Bakter.* (II) **14**, 289; *C.-B.* **1905**, I, 1749). — Im Wein. A. HUBERT u. F. ALBA (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 230; *C.-B.* **1907**, II, 483; *Mon. scient.* [4] **20**, II. 799; *C.-B.* **1906**, II, 1832). — Im Sherry-Wein. STORER (*Viertelj. prakt. Pharm.* **19**, 496; *Z. anal. Chem.* **9**, 496; *J. B.* **1870**, 1010).

d) *Im Boden und im Wasser.* — Im Ocker der Cannstatter Quelle bei Stuttgart. QUENSTEDT (*Geol. Ausflüge in Schwaben* **1864**, 154); STELZNER-BERGEAT (II, 1219). — In den vorzugsweise aus Kalktuff bestehenden Absätzen der Lithiumchloridquellen des Valle del Cachapoal in Chile. DARAPSKY (*Rev. Marina* **5**, (1887), Nr. 27; *N. Jahrb. Miner.* **1889**, I, 444); STELZNER-BERGEAT (II, 1221). — Im Sinter der heißen Quellen von Steamb at Springs in Kalifornien. LAUR (*Ann. Min.* [6] **3**, (1863) 423); PHILLIPS (*Quart. J. Geol. Soc.* **35**, (1879) 390; *N. Jahrb. Miner.* **1880**, II, 332); BECKER (*U. St. Geol. Surv. Monograph.* **13**, (1888) 331); STELZNER-BERGEAT (II, 1221). — In der Pyrmonter Badequelle. FRESENIUS. — In der Quelle Grande Grille zu Vichy. J. ROTH (*Chem. Geol.* I, 567); DAUBRÉE (*Les eaux souterraines à l'époque actuelle* II, 3). — In der Fucus-Asche und somit im Meerwasser. MALAGUTI, DUROCHER u. SARZEAUD (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 129; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 421; *J. B.* **1849**, 612).

e) *In den Pflanzen.* — Manche Pflanzen scheinen nur auf bleihaltigem Boden zu gedeihen; sie können daher als „Leitpflanzen" angesehen werden. So wächst auf Kalksteinböden mit Bleiglanzlagen in Michigan, Wisconsin und Illinois Amorpha canescens, ein dem Indigo ähnlicher Schmetterlingsblütler; so gedeihen auf tonigen Böden mit Bleiglanz in Missouri Sträucher aus der Gattung Rhus und Sassafras. E. LIDGEY (*Trans. Australas. Inst. Min. Eng.* **4**, (1843) 116) bei R. BECK (695). — Die Asche des auf dem Königsberg bei Raibl in Kärnthen wachsenden Grases Molinaria coerulea Var. altissima enthält 2.041 % Bleioxyd. HARTENSAUS (*Ber. Wien. Akad.* [II b] **99**, (1889) 29; *Monatsh.* **11**, (1890) 19; *J. B.* **1890**, 203).

f) *In den Tieren.* — DEVERGIE u. HERVY (1838) wollen in der Asche der inneren Organe verschiedener Individuen, die eines natürlichen Todes verstorben waren, wechselnde Mengen Pb gefunden haben. DEVERGIE (*Bull. thérap.* **15**, (1840) 259; *Ann. d'hyg. publ.*, Juli **1840**, 180); ORFILA (*Ann. d'hyg. publ.*, Jan. **1839**, 149). Auch BARSE (*J. B.* **1847/48**, 874; *Handwörterb. Chem. Suppl.* **1850**, 561) behauptet die Ggw. von Pb in dem normalen menschlichen Körper. Ebenso hält LEGRIP (*J. chim. méd.* [3] **3**, 251; *J. B.* **1847/48**, 875) das von ihm in der Leber und der Milz des Menschen gefundene Pb für einen normalen Bestandteil. In 3300 T. Asche von menschlicher Leber und Milz fand er 2.7 T. Pb; in 8700 T. Asche von Magen, Rektum, Knochen, Mark, Sehnen einer Kuh 3.2 Pb. Nach CHEVALLIER (*J. chim. med.* [3] **3**, (1847) 375) ist im normalen Organismus meist Pb enthalten. MILLON (*Compt. rend.* **26**, (1848) 41; *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 372) fand im Blute auf 100 T. des unlösl. Teiles des Aschenrückstandes 1 bis 5 T. Pb. Nach ihm ist Pb ein Bestandteil der Blutkügelchen, denn 1000 g Blutkuchen (von Menschenblut) gaben 0.083 g Pb, während 1000 g Serum nur 0.003 lieferten. MELSENS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 358; *J. chim. méd.* [3] **4**, (1848) 486) konnte trotz sorgfältigster Unters. weder im Pferde-, noch im Hunde-, noch im Menschenblute Pb auffinden, worauf MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 508; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 452) zugab, daß zufällige Umstände die Ggw. des im Blut wirklich gefundenen Bleis bedingt haben könnten; er habe (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 255) das Blut von Soldaten untersucht, deren Kochgeschirr aus Metall bestanden. COTTEREAU (*J. chim. méd.* [3] **5**, 179; *J. B.* **1849**, 530) und BURIN DU BUISSON (*Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc.*, *Lyon* **1852**; *J. B.* **1852**, 702) konnte kein Pb im Blute finden. Nach WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] **75**, 140, 257; **76**, 1; *J. B.* **1853**, 602) kann die Ggw. geringer Mengen, abgesehen von anderen Zufälligkeiten, nur auf bleihaltige Nahrungs- und Arzneimittel zurückgeführt werden. [S. a. SCHWARZENBACH (*Verh. Würzb.* **7**, (1857) 19; *Schmidt's Jahrb. d. ges. Med.* **93**, (1857) 16).] Ebenso ist BÉCHAMP (*Compt. rend.* **49**, 895; *J. B.* **1859**, 617) nach einer größeren Zahl von Analysen des menschlichen Blutes und der Leber überzeugt, daß Pb hier nicht normal, sondern nur zufällig vorkommt. Dieser Meinung ist auch G. MEILLÈRE (*Compt. rend. soc. biol.* **55**, 517; *J. B. Tierchem.* **33**, (1903) 135). Er fand fast stets sicher nachweisbare Mengen Pb in den Organen (durchschnittlich 1 bis 2 mg auf 1 kg in Leber und Milz). Das Pb lokalisiert sich besonders in Haaren und Nägeln und kann hier bei anscheinend Gesunden ähnliche Werte erreichen wie bei Patienten mit ausgesprochenem Saturnismus. Die Empfindlichkeit gegen Pb ist individuell verschieden und hängt bei demselben Individuum von mancherlei Umständen ab. Pb kommt im Gehirn auch bei Arbeitern vor, die keine akuten Symptome der Vergiftung gezeigt hatten und z. T. seit Jahren ihre Profession aufgegeben hatten, ein Beweis der äußerst langsamen Ausscheidung. [Ueber die extremen Zahlen der Pb-Gehalte in verschiedenen Organen siehe Original.] MARIE u. REQUIER (*Compt.*

rend. soc. biol. **62**, 675; *J. B. Tierchem.* **37**, (1907) 738) konnten in einem Fall von Bleilähmung, der klinisch die ausgesprochenen Symptome der Bleivergiftung dargeboten hatte, in dem deutlich atrophiertem Gehirn und in seinen Hüllen 6 mg Pb nachweisen. Dagegen wurde weder im Kleinhirn noch in der Cerebrospinal-Fl Pb gefunden. A. Wynther-Blyth (*Chem. N.* **55**, 222; *J. B. Tierchem.* **17**, 312; *C.-B* **1887**, 723) fand bei an Bleivergiftung plötzlich verstorbenen Fabrikarbeitern in dem einen Falle 24.25 mg $PbSO_4$ in der Leber und 5.4 mg in der Niere. 460.8 g Großhirn wiesen 42.6 mg. 156.5 g Kleinhirn 17.4 mg $PbSO_4$ auf. Bei einem Lackierer, der vor acht Jahren Bleikoliken hatte und an chronischer Nephritis zugrunde ging, fand W. Ebstein (*Arch. Anat. Physiol.* **134**, 541; *J. B. Tierchem.* **23**, (1893) 556) Pb im Gehirn, aber nicht in den Muskeln. Nach L. Hugounenq (*J. Pharm. Chim.* [6] **8**, (1898) 529) häuft sich das Pb außer in den Eingeweiden hauptsächlich in der Leber, den Nieren und im Gehirne an. Bei einem an Bleivergiftung Verstorbenen wurden im Dickdarm samt Inhalt 0.52 g Pb, im Dünndarm 0.043 g, in der Leber 0.05 g, im Gehirn 0.0008 g gef. Lunge, Magen und Niere enthielten Spuren, das Herz kein Pb. Bei einem Kinde, das im achten Monat geboren wurde und nach 14 Tagen starb, und dessen Eltern an Bleivergiftung erkrankt waren, konnte in der Leber und in der Milz Pb nachgewiesen werden. H. Legrand u. L. Winter (*Compt. rend. soc. biol.* **41**, 46; *J. B. Tierchem.* **20**, (1890) 402). Ueber die Verteilung des Pb im Körper von Kaninchen siehe V. Lehmann (*Z. physiol. Chem* **6**, 528; *J. B. Tierchem.* **12**, (1882) 116). Gehirn, Knochen und Knochenmark mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ vergifteter Kaninchen wiesen verhältnismäßig viel Pb auf; Leber, Niere, Muskeln enthielten viel weniger, am wenigsten das Blut. C. Oppenheimer (*Dissert., Berlin* **1899**; *J. B. Tierchem.* **29**, (1899) 82). [Siehe ferner H. Greven (*Verss. über chronische Bleivergiftung beim Kaninchen, Dissert., Bonn* **1900**; *J. B. Tierchem.* **30**, (1900) 860).] Wrkg. von Pb auf das Knochenmark von Kaninchen: K. Stockmann u. F. J. Charteris (*J. Pathol. u. Bakter.* **9**, 202; *J. B. Tierchem.* **34**, (1904) 549). Ueber die Verteilung des Pb im Körper mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ vergifteter Schafe siehe Ellenberger u. Hofmeister (*Ber. über das Veterinärwesen im Königr. Sachsen* **1883**. 2; *Arch. Tierheilk.* **10**, 3; *J. B. Tierchem.* **14**, (1884) 95). Bei vergifteten Hunden und Katzen wird das Pb teilweise als schwärzliches Pigment in der Cuticula und im Gewebe fixiert. Das gleiche Pigment findet sich mit bemerkenswerter Intensität in der Schleimhaut des Penis und des Vas deferens, bzw. der Vagina und des Eileiters, sowie in den Hoden. Die Spermatozoen, die intensiv schwarz erscheinen, zeigen eine besondere Affinität zum Pb. Trotz der meist unerheblichen Bleimengen, welche die Cestoden anscheinend von ihren Wirten aufnehmen, sterben die Parasiten nicht. Das Pb schadet aber ihrem Wachstum und ruft wahrscheinlich eine toxische Sterilität hervor. E. Brumpt (*Compt. rend. soc. biol.* **64**, 953; *J. B. Tierchem.* **38**, (1908) 1158). Das Pb findet sich nicht nur als schwärzliches Pigment, sondern auch in einer ungefärbten Form. L. G. Maillard (*Compt. rend. soc. biol.* **64**, 473; *J. B. Tierchem.* **38**, (1908) 1158). — Fische, die bis zu ihrem Tode in bleihaltigem W. gelassen werden, häufen Pb in ihrem Körper auf, um so mehr, je verd. die Lsg. ist. Auf 100 g Fisch kommen 0.0031 bis 0.0557 g Blei. A. Thiergardt (*Dissert., Würzburg* **1897**, 184; *J. B. Tierchem.* **30**, (1900) 524).

g) *In niederen Organismen.* — In vermoderten Rinden, die mit Abfällen einer Bleiweißfabrik gemengt waren (die vermoderte M. wies 1.5% bis 2.5% PbO auf), enthielten zahlreiche niedere Organismen, darunter viele Erdwürmer (Lumbricus minor), Blei, und zwar in der Trockensubstanz 1.75% bis 2.6% PbO, d. i. 0.35% bis 0.52% des Lebendgewichtes. T. W. Hogg (*Chem. N.* **71**, (1895) 223; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.*, 49; *J. B. Tierchem.* **26**, (1897) 564).

h) *In der Sonne.* — Im Spektrum der Sonne (3 Linien). J. N. Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *Compt. rend.* **86**, 317; *J. B.* **1878**, 185); C. C. Hutchins u. E. L. Holden (*Phil. Mag.* [5] **24**, 325; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, 451; *J. B.* **1883**, 343).

IV. Bildung und Darstellung. A. *Bildung und Darstellung im Kleinen.* a) *Auf elektrolytischem Wege.* — [Näheres unter „Allgemeines über Blei-Verb." Vgl. a. den Abschnitt B.] — 1. Aus Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ läßt sich, wenn die Schwammbildung unterdrückt wird, Pb kathodisch in fester Form abscheiden, ebenso aus Lsgg. von $PbCl_2$ und $PbSO_4$ sowie aus alkal. Lsgg. L. Glaser (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 365, 381). Um die Reduktion des HNO_3 zu Stickoxyden zu verhindern, wird der Elektrolyt durch Zuführung von PbO, $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ oder basischem Bleikarbonat dauernd neutralisiert. Als Anoden dienen starke Eisendrahtnetze, als Kathoden mit Bleirohr überzogene Eisenstäbe. P. Ferchland (*D. R.-P.* 140318 (1902); *C.-B.* **1903**, I, 857). — 2. Wird phosphorige Säure zwischen blanken Pb-Elektroden elektrolysiert, so scheiden sich bei geringer Stromdichte an der Kathode blätterige Kristalle

ab, und die Anode bleibt blank. Bei hoher Stromdichte steigt die Polarisationsspannung von einigen Zehnteln Volt auf etwa 1.9; die Anode wird dunkelgrau, und an der Kathode scheidet sich das Pb mikrokristallinisch, in schwammiger Form ab. Analoge Erscheinungen treten auch bei anderen Säuren auf. Ganz allgemein scheidet ein Elektrolyt, der für gewöhnlich blätterig-kristallinisches Pb liefert, von dem Augenblick an Schwamm ab, wo er Plumbisalz enthält. H. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* **9**, 267; *C.-B.* **1903**, I, 1075). — 3. Durch Elektrolyse geschm. Bleihalogenide. [Näheres und Literatur siehe unter „Allgemeines über Blei-Verbb.“]

b) *Auf andere Weise.* α) *Aus Bleioxyd.* — [S. a. bei diesem.] — 1. Durch Autoreduktion: Durch zweistündiges Erhitzen von PbO im Quarzglasrohr im Heraeus'schen elektrischen Ofen auf 800°. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 4775). — 2. Durch Reduktion mit H bei 190° bis 195°, C. R. A. WRIGHT u. P. A. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 1), nicht weit über 100°, WINKELBLECH (*Ann.* **21**, (1837) 11), bei 235°, wenn das PbO aus PbO_2 durch H erhalten ist, F. GLASER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 1), bei 310° bis 311°. MÜLLER (*Pogg.* **136**, (1869) 51). Es entsteht zuerst (bei 211°, GLASER) graues Pb_2O, bei gelindem Glühen Blei. BERZELIUS. — 3. Durch PCl_3 beim Erhitzen über der Gasflamme nach $6PbO + 2PCl_3 = Pb(PO_3)_2 + 3PbCl_2 + 2Pb$. A. MICHAELIS (*Jenaisch. Z.* **7**, (1871) 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 449). — 4. Durch Bor bei gelindem Erwärmen unter Erglühen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, (1892) 617). — 5. Durch Kohle, WINKELBLECH, bei 415°. WRIGHT u. LUFF. — 6. Durch CO bei 160° bis 185°, WRIGHT u. LUFF; nicht weit über 100°, WINKELBLECH; in Glühhitze. BELL (*Chem. N.* **23**, (1871) 258, 267). Bei etwa 700° nach 30 Minuten ist die Reduktion stark; bei 550° bis 563° nach 30 Minuten mäßig; bei 530° bis 555° zeigen sich nach 15 Minuten kleine Bleikügelchen, die mit der Lupe erkennbar sind; bei 500° und 30 Minuten ist die Reduktion nicht merklich. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* **4**, (1907) 420). Ueber die Geschwindigkeit der Reduktion bei 300° siehe F. J. BRESLEE (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 286; *J. Chem. Soc.* **93**, (1907) 154) und unter PbO. — 7. Durch K oder Na, das über seinen Sdp. erhitzt ist, unter Feuererscheinung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Extrait des mémoires donnés à l'Institut, Paris* **1808/9**). — 8. Durch Mg. Bleioxyd wird mit besonderer Leichtigkeit, gefährlich heftig, unter Feuererscheinung, mit lautem Knall, unter Rauchentwicklung und gewaltsamem Fortschleudern der M. reduziert. CL. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 44, 120; **24**, (1891) 873). — 9. Durch Al (gepulvert oder granuliert). Um einer Explosion vorzubeugen, wird nur ein Teil der Rk.-M. entzündet. Die hierdurch erzeugte Wärme genügt dann zur Fortführung der Rk. TH. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 96317 (1895); *J. B.* **1898**, 641). — 10. Durch Ag. Erhitzt man 0.5 g Ag mit 5 g PbO 10 Minuten bei mittlerer Muffel-Temp., so gehen 38.85% Ag in Ag_2O über. CH. E. WAIT (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 254; *J. B.* **1896**, 525). — 11. $NaNH_2$ reduziert, wenn es mit PbO schnell verrieben und in ein (15 cm langes, 0.5 cm weites) Glasrohr eingefüllt wird. FR. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 185). — 12. Durch Si_2N_8H bei höherer Temp. E. LAY (*Ueber Si-N-H-Verbb., Dissert., München* [Technische Hochschule] **1910**, 58). — 13. Durch CaC_2 unter Lichterscheinung. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **125**, 839; *J. B.* **1897**, 653); H. N. WARREN (*Chem. N.* **75**, 2; *J. B.* **1897**, 763). Die Rk. verläuft nach $3PbO + CaC_2 = CaO + 3Pb + 2CO$. Wird die Reduktion durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner eingeleitet und schreitet dann unter Erglühen der M. weiter fort, so findet sich Pb nicht als geschm. König, sondern in kleinen Körnchen durch die M. verstreut. B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 1013). Die Rk. verläuft, wenn nur die zur Reduktion erforderliche theoretische Menge CaC_2 genommen wird, nach (α) $5PbO + CaC_2 = 5Pb + CaO + 2CO_2$. Anscheinend wirkt das Ca des CaC_2 viel energischer als der C und tritt daher zuerst in Rk. Der Vorgang bei der Reduktion wäre daher genauer durch (β) $PbO + CaC_2 = Pb + CaO + 2C$ und (γ) $4PbO + 2C = 4Pb + 2CO_2$ auszudrücken, die nacheinander

verlaufen. Die Reduktions-Wrkg. der C steigt mit der Temp. FR. KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 541, 552, 573). — 14. Durch KCN. Neben Pb bildet sich KCNO. LIEBIG (*Ann.* **41**, (1842) 289); H. ROSE (*Pogg.* **91**, (1854) 104). — 15. Aus alkoh. Lsg. durch P. In KOH gel. PbO wird am Rückflußkühler mit P und etwas Bzl. gekocht. Der dunkle Nd. wird mit W., mit A. und mit CS_2 gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Ausbeute 98% bis 99% vom Gewicht des Nd. A. OPPENHEIM (*Ber.* 5, (1872) 479). [S. a. unter „Bleisalze".]

β) Aus Bleiperoxyd. — 1. Durch Ag. Werden 4.0 g PbO_2 mit 0.5 g Ag 10 Minuten lang erhitzt, so gehen 35.12% des Ag in Ag_2O über. WAIT. — 2. NO greift PbO_2 schon bei 15° an. Das Maximum der Rk. wird bei 130° erreicht. Neben Pb entsteht basisches Bleinitrat. H. A. ANDEN u. G. J. FOWLER (*Chem. N.* **72**, 163; *J. B.* **1893**, 561).

γ) Aus Bleinitrat-Lösung. — 1. Man taucht S, der mit einem Bleistreifen umwunden ist, in die Lsg. Auf dem Pb bildet sich ein lose aufliegender kristallinischer Ueberzug. WICKE (*Ann.* **82**, 146; *J. B.* **1852**, 339). — 2. Durch P wie nach (1). Es scheidet sich kristallinisches Pb auf dem Pb ab, während sich der P mit einer dünnen schwarzen Haut überzieht. Die Wrkg. ist schwach und hört bald auf. WICKE. — 3. Durch die Kette von BUCHHOLTZ (*Gehl.* **3**, (1804) 324, 423): Pb reduziert aus einer mit W. überlagerten Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ das Pb in kleinen glänzenden Kristallen, deren Vermehrung jedoch bald aufhört. WÖHLER u. HELLER (*Ann.* **85**, 253; *J. prakt. Chem.* **60**, 58; *J. B.* **1853**, 335). — 4. Durch Reduktion mit Zn. Auf 7 At Zn 1 At. Pb. BERGMANN u. LAVOISIER. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 504). — [Ueber Abscheidung des Pb aus seinen Lsgg. durch Metalle s. a. „Bleisalze".]

δ) Aus Bleisulfid. — 1. Durch H in lebhafter Glühhitze. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* 55, (1833) 441). Diese Reduktion erfolgt nicht. H. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 540). — 2. Durch Aluminium unter enormer Wärmeentwicklung. Man erhält sehr reines Pb, da Al sich nicht mit Pb verbindet, wohl aber Fe, Si, Cu, Ag und As entzieht. H. GOLDSCHMIDT u. CL. VAUTIN (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 543; *J. B.* **1898**, 641). — 3. Durch Mangan. 18.7 g Mn und 83.76 g PbS ergeben einen König von 68.1 g Pb, d. h. 93.8% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. C. SCHÜTZ (*Metall.* **4**, (1907) 659). — 4. Durch Kupfer. 42.0 g Cu und 83.76 g PbS geben einen König von 60.49 g Pb, d. h. 83.38% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. SCHÜTZ. — 5. Durch Nickel. 39.20 g Ni und 83.76 g PbS geben einen König von 59.84 g Pb, d. h. 82.5% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. SCHÜTZ. — 6. Durch Eisen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 27, (1824) 19). [S. a. die Niederschlagsarbeit im Abschnitt B[1], a[4] (S. 39).] 18.86 g Fe und 83.76 g PbS geben einen König von 59.40 g Pb, d. h. 81.88% ausgefälltes Pb vom vorhandenen Beim Zusammenschmelzen von 83.8 g PbS, 31.2 g CaS und 18.8 g Fe werden 32.7 g Pb und 90.6 g Stein erhalten. Zus. des Steines: 31.5% Pb, 20.6 Fe, 24.5 Ca, 24.21 S. Somit aus angewendeten 72.5 g Pb, 22.6 g Ca, 18.8 g Fe, 21.9 g S, erhalten 61.2 g Pb, 22.2 g Ca, 18.6 g Fe, 21.8 g Schwefel. SCHÜTZ. — 7. Durch Zinn. 39.34 g Sn und 83.76 g PbS geben einen König von 50.00 g Pb, d. h. 68.92% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. SCHÜTZ. — 8. Durch Zink. 21.68 g Zn und 83.76 g PbS geben einen König von 35.73 g Pb, d. h. 49.25% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. Die Reihe, nach der die Metalle mit S verwandt sind, ist: Mn, Cu, Ni, Fe, Sn, Zn, Pb. SCHÜTZ.

ε) Aus Bleisulfit und -sulfat. — Bei gelindem Glühen von $PbSO_3$ unter Luftzutritt entweicht SO_2, und es hinterbleiben Pb und $PbSO_4$. DESCOTIS. — 2. Durch Glühen von $PbSO_4$ in H, bei niederer Temp. gemengt mit PbS, bei höherer frei davon nach $2PbSO_4 + 7H_2 = 2Pb + SO_2 + H_2S + 6H_2O$. ARFVEDSON (*Pogg.* **1**, (1824) 73). — 3. Man glüht gefälltes gut ausgewaschenes $PbSO_4$ (152 T.) im gut verschlossenen Tiegel heftig mit Kohle (12 T.). BERTHIER. Auch ein schwächeres Glühen von 8 T. $PbSO_4$ mit 4 T. K_2CO_3 und 1 T. Kohle genügt. Nach A. WERNER (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 191) werden 16 T. $PbSO_4$ mit 9 T. $NaNO_3$, 4 T. Harz und 4 T. Kohlenpulver geglüht,

bis die M. nach dem Verpuffen keine Blasen mehr wirft. — 4. Durch Reduktion von $PbSO_4$ mit CO bei hoher Temp., neben PbO und PbS, nach $19PbSO_4 + 48CO = 8Pb + 4PbO + 7PbS + 12SO_2 + 48CO_2$. RODWELL (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 42).

ζ) *Aus Bleichlorid.* — 1. Durch Reduktion mit H, schon unter seinem Schmp.; geschm. $PbCl_2$ sehr schnell. POTILITZIN (*Ber.* 12, (1879) 2171). — 2. Durch PH_3, bei mäßigem Erwärmen neben HCl und Phosphor. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1832) 334). — 3. Durch CO beim Glühen neben Phosgen. GÖBEL (*J. prakt. Chem.* 6, (1835) 388). CO reduziert nicht. BLOXAM (*Chem. N.* 52, (1885) 183). — 4. Man trägt ein Gemenge von $PbCl_2$ mit $^2/_3$ T. Na_2CO_3 in geschm. KCN ein. Das reduzierte Metall wird nochmals mit KCN geschm, bis es konvexe Oberfläche zeigt. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1843) 295). Das so dargestellte Pb ist für Elektroden verwendbar. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 580). Auch durch Reduktion des Gemenges mit sorgfältig dargestelltem schwarzem Fluß, Schmelzen an der Luft, um reduzierte Alkalimetalle zu oxydieren und Umschmelzen mit KCN. STAS. — 5. Durch CaC_2 unter sehr heftiger Rk. nach $PbCl_2 + CaC_2 = CaCl_2 + Pb + 2C$. Die Rk. kann bei einem Gemisch äqu. Mengen durch Erwärmen an einer Stelle eingeleitet werden und verbreitet sich dann explosionsartig unter Feuererscheinung durch die ganze M. Ausbeute in einem Falle 90%. FR. v. KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 541, 551, 573). Auch aus Gemischen von $PbCl_2$ und PbO nach $2PbO + PbCl_2 + CaC_2 = 3Pb + CaCl_2 + 2CO$. Als Flußmittel kann man NaCl allein oder mit KCl verwenden. B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 1013). Die Rk. verläuft nach $4PbO + PbCl_2 + CaC_2 = CaCl_2 + 5Pb + 2CO_2$. CO ist nur bei großem Ueberschuß von CaC_2 dem CO_2 beigemischt. Am günstigsten schm. man das Gemisch unter Zusatz von $CaCl_2$ als Flußmittel bei heller Rotglut kurze Zeit. Ausbeute bei einem von 2 Verss. 91.6%. Das Pb war rein, weich. FR. v. KÜGELGEN (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 1060).

η) *Aus Bleibromid und -jodid.* — 1. Wie unter ζ). POTILITZIN — 2. Aus PbJ_2 durch Kochen mit W. und Fe, leichter noch mit Zink. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, (1827) 412).

ϑ) *Aus Bleiphosphaten.* — 1. Aus $Pb_3(PO_4)_2$ durch Glühen mit Kohle, neben $Pb_2P_2O_7$ und Sauerstoff. BERZELIUS. MITSCHERLIN. — 2. Aus $PbHPO_4$ durch starkes Glühen mit Kohle neben Phosphor. FUCHS (*Ann.* 18, (1836) 292).

ι) *Aus Bleikarbonat und- oxalat.* — 1. Durch Reduktion von $PbCO_3$ mit sorgfältig dargestelltem schwarzen Fluß, Schmelzen an der Luft und Umschmelzen mit KCN. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1873) 295). — 2. $PbCO_3$, das rein aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gewonnen ist [s. unter Pb und C], wird trocken in reines geschm. KCN eingetragen, das sich in einem unglasierten Porzellantiegel befindet. Das noch einmal mit KCN umgeschmolzene Metall, welches, wie Hg, eine konvexe Oberfläche zeigen muß, wird in polierte Gußstahlformen ausgegossen. Pb, das PbO oder PbS enthält, zeigt keine konvexe Oberfläche. STAS. — 3. Durch Glühen von PbC_2O_4 im geschlossenen Tiegel erhält man von C freies Blei. WINKELBLECH (*Ann.* 21, (1837) 21).

B. *Gewinnung des Bleis im Grossen.* — Rohmaterialien sind Erze (unter ihnen hauptsächlich Bleiglanz, PbS, allein oder in inniger Verwachsung mit anderen sulfidischen Erzen als Mischerze oder komplexe Erze, selten Weißbleierz, $PbCO_3$, ausnahmsweise Anglesit, $PbSO_4$) und bleihaltige Hüttenprodukte. Von überwiegender Bedeutung ist der trockene Weg. Die elektrolytische Reduktion des PbS in wss. Elektrolyten ist örtlich beschränkt. Die Elektrolyse unter Verwendung von Schmelzen spielt praktisch noch keine Rolle. Laugeprozesse werden nur unter ganz besonderen Umständen

angewendet. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene *Werkblei* ist meist so verunreinigt, daß es noch raffiniert werden muß.

B[1]. *Gewinnung von Werkblei.* a) *Gewinnung aus Bleiglanz.* a[1]) *Allgemeines.* — Auf trockenem Wege arbeitet man nach drei Hauptmethoden, nämlich a[2]) mit unvollständiger Röstung und Rk. der Röstprodd. auf FeS, a[3]) mit vollständigerer Röstung und Reduktion durch Kohle, a[4]) ohne Röstung durch Entschweflung mit Eisen. Danach unterscheidet man a[2]) Röstreaktionsarbeit, a[3]) Röstreduktionsarbeit und a[4]) Niederschlagsarbeit. Zuweilen werden die Methoden kombiniert. [Bei den folgenden Ausführungen ist im wesentlichen C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., *Berlin* **1901**, I, 399 bis 604 zugrunde gelegt. Die hinter SCHNABEL in Klammern stehende Zahl gibt jeweilig die Seite an.] Die Röstreaktionsarbeit wird a[2],β) in Flammöfen oder a[2],γ) in Herdöfen vorgenommen. In Flammöfen verlaufen Röst- und Reaktionsperiode hintereinander, in Herdöfen nebeneinander. Bei der Röstreduktionsarbeit findet die Röstung in den verschiedenartigsten Oefen, die Reduktion in Schachtöfen statt. Die Niederschlagsarbeit wird in Schachtöfen, nur ausnahmsweise in Flammöfen, versuchsweise auch in elektrischen Oefen ausgeführt. SCHNABEL (399).

a[2]) *Die Röstreaktionsarbeit.* α) *Allgemeines.* — Erfordert reichen Bleiglanz (meist nicht unter 70 % Pb) und geringen Gehalt an SiO_2. Bei der teilweisen Röstung bildet man eine ausreichende Menge von PbO und $PbSO_4$, damit sie nach Erhöhung der Temp. auf unzers. PbS nach $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$ und $PbSO_4 + PbS = Pb + 2SO_2$ reagieren können. Dem PbS etwa beigemengtes $PbCO_3$ geht beim Rösten in PbO über. — *Verhalten der Beimengungen*: SiO_2 und Silikate wirken bereits bei $^1/_4$ % bis $^1/_2$ % SiO_2 schädlich. Sie bilden schon bei beginnender Röstung eine leicht fl. bleireiche Schlacke, die das Röstgut firnißartig überzieht und die Erreichung des erforderlichen Röstgrades erschwert. Bei 5 % bis 6 % SiO_2 werden die Rkk. vollständig gestört. CaO, MgO, BaO wirken in geringen Mengen günstig, indem sie das Teigigwerden der Massen in der Reaktionsperiode befördern. In größeren Mengen (über 12 %) verhindern sie die Berührung der Pb-Verbb. und verzögern dadurch die Ausscheidung des Bleis. $CaFl_2$ und $BaSO_4$ beeinträchtigen die Röstung nicht. $FeCO_3$ veranlaßt bei Ggw. von SiO_2 die B. leicht fl. Schlacken und ist daher zu vermeiden. In nicht zu großer Menge wirkt es eher nützlich. FeS_2, ZnS und $Fe_2Cu_2S_4$ dienen in geringen Mengen als Ansteifungsmittel und befördern die B. von $PbSO_4$. In größeren Mengen (über 10 % bis 12 %) halten sie Pb zurück. Ein Teil von ihnen kann dabei mit einem Teil PbS zu einem Stein zusammenschmelzen. $Fe_2Cu_2S_4$ gibt außerdem während der Rk.-Periode Cu an das Pb ab. Sb_2S_3 bringt, da es leicht fl ist, das Röstgut zum Sintern, verursacht infolge seiner Flüchtigkeit Verluste an Pb und Ag und verunreinigt das Blei. FeAsS erzeugt keine Sinterungen, veranlaßt aber die B. von Speisen und, infolge seiner Flüchtigkeit, Verluste an Pb und Silber. Ag und Au der Erze gehen in das Pb über. Der größte Teil von ihnen sammelt sich in dem zuerst ausgeschiedenen Pb an. $PbSO_4$ und $PbCO_3$ kürzen die Röstzeit ab. BERTHIER (*Handb metall.-anal. Chem.* 1836, II, 643); KERL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **13**, (1854) 22, 193, 201, 228; *Oberharzer Hüttenprozesse*, 2. Aufl., *Clausthal* **1860**, 539; *Handb. metall. Hüttenkunde*, 2. Aufl., *Freiberg* **1863**, II, 41); SCHNABEL (402).

β) *Die Röstreaktionsarbeit in Flammöfen.* — Nach örtlichen Verhältnissen und den Arbeitsbedingungen unterscheidet man 1. das Kärnthener, 2. das Englische, 3. das Tarnowitzer oder Schlesische und 4. das früher vereinzelt angewendete französische oder Bretagne-Verfahren.

1. *Der Kärnthener Prozess.* — Liefert aus reinen Erzen ein reines Pb bei geringem Verlust durch Verflüchtigung und möglichster Erschöpfung des Bleigehalts der Erze; erfordert aber viel Brennmaterial und Arbeitskraft. Die Hälfte des Pb entweicht als flüchtiges PbO_2S_2. HANNAY (*Chem. N.* **70**, (1894) 43). Diese hypothetische Verb. ist nicht anzunehmen, weil das Verhältnis des gewonnenen zum entweichenden Pb nicht konstant ist. JENKINS u. SMITH (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 666). Man arbeitet langsam mit kleinen Einsätzen in kleinen Oefen in drei Perioden, vollzieht die Reduktion bei niedriger Temp. so, daß auf 1 Mol. PbS nach Möglichkeit 1 Mol. $PbSO_4$ und 2 Mol. PbO ge-

bildet werden und leitet dann erst die Rk. ein. Im Anschluß an die Rk.-Periode (*Rührperiode*) werden die Rückstände durch Kohle im Ofen selbst entbleit (*Pressperiode*), wobei PbO zu Pb, $PbSO_4$ teilweise zu PbS reduziert wird, das sich mit dem unzers. $PbSO_4$ zu Pb und SO_2 umsetzt. — In Bleiberg breitet man 200 bis 450 kg Erz in Schlichform, das 60% bis 75% Pb enthält, CaO aufweist und an Ag arm ist, auf der schwach rotglühenden Ofensohle aus, die geneigt und nach dem unteren Ende hin zusammengezogen ist, arbeitet unter Rühren mit schwachem Feuer, sodaß die Beschickung nicht erweicht, etwa 3 Stunden bis zum Verschwinden der Schwefelflammen (*Röstperiode*), steigert die Temp. bis zum Teigigwerden der M. und arbeitet unter gutem Rühren etwa 4 Stunden weiter, bis etwa die Hälfte des Bleis (sehr reines, *Jungfernblei*) abgeflossen ist. Läßt das Fließen nach, so wird die Temp. noch gesteigert, und in weiteren 4 bis 5 Stunden die *Rührperiode* beendigt. In die Rückstände von zwei Einsätzen werden bei hoher Temp. Kohlen vom Roste oder Holzknüppel eingearbeitet. Dieses *Pressen* dauert etwa 7 bis 8 Stunden. Das *Pressblei* ist unreiner als das Rührblei (Jungfernblei). Bei der hohen Temp. der Preßperiode werden durch die Kohle auch z. T. streng fl. Metalloxyde zu Metallen reduziert und vom Pb aufgenommen. Das Preßblei wird einer Saigerung im unteren Teile des Ofens unterworfen. Die Preßrückstände halten je nach Art der Erze 3% bis 9% Pb zurück. Sie werden durch Pochen, Siebsetzen und Verwaschen auf 50% bis 60% Pb angereichert und dann entweder in kleinen Mengen mit den Erzen verarbeitet oder für sich wiederholt gepreßt. Die Verluste an Pb betragen 5% bis 14%, mit Wiedergewinnung des in den Rückständen verbliebenen Pb im Durchschnitt 6% bis 9%. An Brennstoff werden bei Erzen von 64% bis 70% Pb 0.63 bis 0.68 cbm Holz auf 100 kg Erz verbraucht. SCHNABEL (404); BALLING (*Die Metallhüttenkunde, Berlin* 1885, 60); KERL (*Handb.* II, 52). In Miers werden von den 73% Pb der Erze 50% in der Rührperiode und 13% in der Preßperiode ausgebracht; in Kaltwasser bei Raibl zusammen 90% Pb, 25% davon in der Preßperiode.

2. *Das englische Verfahren.* — Bei geringem Brennstoffverbrauch soll in möglichst kurzer Zeit, also unter kleinem Arbeitsaufwand, möglichst viel Blei ausgebracht werden. Man arbeitet deshalb möglichst schnell in großen Oefen bei von Anfang an höherer Temp., sodaß die Röst- mit der Reaktionsperiode größtenteils zusammenfällt. Letztere tritt bereits ein, wenn auf 2 Mol. PbS sich erst 1 Mol. $PbSO_4$ gebildet hat. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach $2PbS + PbSO_4 = Pb + Pb_2S + 2SO_2$ und $Pb_2S = Pb + PbS$, oder, da die Existenz von Pb_2S nicht sicher nachgewiesen ist, nach $2PbS + PbSO_4 = 2Pb + PbS + 2SO_2$. Die hohe Temp. bedingt große Verdampfverluste. Die Rückstände werden in kleinen Schachtöfen (Schlackenherden) entbleit. SCHNABEL (404). — Man röstet in Herdflammöfen mit unten frei liegender Sohle, auf welche die Beschickung in der Mitte 10 bis 15 cm hoch aufgegeben wird, unter Luftzutritt und Krählen durch die Arbeitstüren (auf jeder Seite drei), bei einer Temp., bei der sich schon Pb abscheidet, verstärkt, sobald das Ausfließen nachläßt, das Feuer, nachdem die Türen geschlossen sind, führt $Ca(OH)_2$ ein, wodurch die Temp. erniedrigt und die M. aufgelockert wird, röstet das Gemenge von neuem, setzt wieder $Ca(OH)_2$ zu und behandelt die M. wie vorher. Das Pb bleibt auch nach dem Aufwerfen von glühenden Kohlen und nach dem Schäumen sehr unrein. Um zu große Verluste zu vermeiden, werden bis zu 50% Pb in den Rückständen gelassen. Der Prozeß dauert je nach der Natur der Erze, der Größe der Einsätze und dem beabsichtigten Grade der Erschöpfung der Rückstände 5 bis 9 Stunden. KERL (*Handb.* II, 61); SCHNABEL (412); BALLING (65). Der Kohlenverbrauch auf 1 t Erz beträgt z. B. in Holywell (Flintshire) 0.57 bis 0.76 t; der Verlust an Pb 11%. PERCY (*Lead*, 232). Linares arbeitet mit 8% Verlust. COLLINS (*The Metall. of Lead and Silver* I, 57).

3. *Das Tarnowitzer oder schlesische Verfahren.* — Ist eine Kombination der beiden vorhergehenden. Man läßt bei geringem Brennstoffverbrauch und bei kleinen Verlusten möglichst viel Pb ausbringen und arbeitet deshalb in großen Oefen und bei möglichst niedriger Temp. Die stark bleihaltigen Rückstände werden in Schachtöfen entbleit. SCHNABEL (405). — Man röstet in Oefen, die an jeder Längsseite vier Arbeitsöffnungen haben, und deren Herd sich zum Ende hin allmählich zu einem Sumpfe vertieft, in gleichmäßig 8 bis 10 cm hoher Erzschicht bei dunkler Rotglut (500° in 600°) unter acht- bis zehnmaligem Wenden 4 Stunden lang, wobei der Fuchsschieber nur so weit geöffnet ist, daß SO_2 bequem entweichen kann, und leitet darauf durch stärkeres Feuern und fleißiges Durcharbeiten der Masse die 7 Stdn. dauernde Reaktionsperiode ein. Die Rk. wird durch Zusatz von PbO enthaltenden Hüttenprodd. (wie Flugstaub, Abstrich, Glätte) gefördert. Das Flüssigwerden der Massen wird

durch Regulierung des Luftzugs und Einrühren von $Ca(OH)_2$ vermieden. Durch das Durchrühren bei geöffneten Türen kühlen sich die Massen ab, und das Pb hört auf zu fließen; gleichzeitig findet die weitere Oxydation von noch unzersetztem PbS statt. Durch verstärkte Feuerung bei geschlossenen Türen wird von neuem Pb ausgeschmolzen. Abkühlung und Wiedererhitzen wiederholen sich in Zwischenräumen von 1 1/2 bis 2 Stunden bis 5 Mal. Drei Stunden nach Beginn der Reaktionsperiode erfolgt der erste Abstich, der Jungfernblei mit verhältnismäßigem Reichtum an Ag (0.17 % bis 0.20 %) liefert. Die weiteren zwei bis drei Abstiche erfolgen in Zeiträumen von 1 1/2 bis 2 Stunden und geben Pb mit nur 0.05 % Ag. Es werden 60 % bis 65 % Pb ausgebracht; der Rest ist in den Rückständen enthalten. Der Brennstoffverbrauch beträgt 40 bis 50 kg Kohlen auf 100 kg Erz, der Verlust an Pb 4.55 %. SCHNABEL (419).

4. *Das französische oder Bretagne-Verfahren.* — Ist charakterisiert durch langes Rösten bei niedriger Temp. und durch die sich unmittelbar daran schließende Reduktion mit Kohle bei hoher Temp. Das Verf., durch das besonders an SiO_2 reiche Erze zugute gemacht werden sollten, hat große Mängel und ist durch die Röstreduktionsarbeit verdrängt worden. TH. FISCHER (*Leitf. Metall., Leipzig* 1904, 232).

γ) *Die Röstreaktionsarbeit in Herdöfen.* — Man arbeitet in niedrigen Gebläseöfen auf ein Gemenge von Erz und Kohle. Infolge der nach oben abnehmenden Temp. wird das Erz über der Form abgeröstet, worauf bei seinem Niedergehen in der heißen Formgegend die Rk. von PbO und $PbSO_4$ auf das unzersetzte PbS, bzw. die Reduktian des PbO durch Kohle stattfindet. — Bei der *schottischen Arbeit* wird der Ofen nicht gekühlt, sodaß nach 8 bis 12 stündigem Betriebe eine längere Unterbrechung des Betriebes erfolgen muß. Das direkte Bleiausbringen beträgt 74.44 %. SCHNABEL (428). — Die *amerikanische Arbeit* kühlt den Ofen. Man unterscheidet den Herd mit Luftkühlung oder Rossie-Ofen, den Herd mit Wasserkühlung und den Jumbo-Herd oder Moffet-Herd mit Luft- und Wasserkühlung. Im Rossie-Ofen werden zu Bleiberg in 12 Stunden 2000 kg Erz verarbeitet. Auf dem Herd mit Wasserkühlung werden in Missouri in 8 Stunden 1 1/2 t Erz durchgesetzt. Im Moffet-Herd verarbeitet die Lone Elm Mining and Smelting Company zu Joplin, Jasper County, Missouri, in 24 Stunden 13500 kg blendehaltiges Erz mit 70 % bis 73 % Pb auf Pb und bleihaltigen Flugstaub zur Farbenbereitung bei 1080 kg Brennstoffverbrauch. Gegenüber dem Flammofenverfahren besitzt der Herdofenprozeß folgende *Vorteile*: größere Einfachheit, billigere Herstellung und Erhaltung des Apparates, geringeren Brennstoffverbrauch, größere Produktion (die 4 bis 5 fache des Kärnthner Prozesses); dagegen die *Nachteile*: größere Pb-Verflüchtigung, also geringeres Ausbringen (2 % bis 3 %), ungesunde Arbeit, Notwendigkeit der Unterhaltung eines Gebläses, einer größeren und geschickteren Bedienungsmannschaft. Auch Ag verflüchtigt sich. KERL bei MUSPRATT (*Enzyklop. Handb. techn. Chem., Braunschweig* 1888, 4. Aufl., I, 1536); SCHNABEL (478).

a³) *Die Röstreduktionsarbeit.* α) *Allgemeines.* — Anwendbar ist jeder Bleiglanz mit einem Gehalt an Pb bis herab zu 10 %. Im Gegensatz zur Röstreaktionsarbeit sind brauchbar Erze, die reich an SiO_2 und Basen sind, und solche, die S, As und Sb enthalten. Durch das *Rösten* sollen PbS und die fremden Sulfide nach Möglichkeit in die Oxyde übergeführt, As und Sb verflüchtigt werden. Bei der gewöhnlichen oxydierenden Röstung läßt sich aber die B. erheblicher Mengen $PbSO_4$ nicht vermeiden. Vgl. z. B. PLATTNER (*Die metall. Röstprozesse. Freiberg* 1856, 145) [Ueber vollständige Abröstung siehe Abschnitt β²) (S. 33)]. Das $PbSO_4$, das im Schachtofen wieder zu PbS reduziert werden und so verloren gehen würde, wird in den meisten Fällen am Ende der Röstung durch Zusatz von Quarz in Bleisilikat übergeführt. Durch das *Schmelzen* der gerösteten Erze in Schachtöfen soll das Pb aus PbO durch Kohle, aus dem Silikat durch Kohle und Fe_2O_3 ausgeschieden werden. PbS wird durch Fe zers. Ag und Au sollen in das Pb übergeführt, die anderen fremden Bestandteile verschlackt oder verflüchtigt werden. — *Verhalten der Beimengungen*: ZnS macht Schlacke und Stein streng fl. Die Zinkdämpfe verengen teilweise den Ofen durch Ansatz von ZnO (Ofengalmei) an den kälteren Teilen, teils reißen sie Pb und Ag mit sich. ZnO geht z. T. in die Schlacke. Basische an Fe reiche Schlacken vermögen das ZnO zu lösen, ohne daß die M. streng fl. wird. Ein anderer Teil von ZnO wird im heißesten Teil des Ofens zu Zn reduziert,

das die oben erwähnten Nachteile veranlaßt. Verbb. des As bilden Speise, in die Fe, Cu, Ag und ein Teil des Pb gehen. Ein Teil As wird verflüchtigt und veranlaßt auch die Verflüchtigung von Pb und Ag. Kleine Mengen As gelangen auch in das Pb. Sb geht in das Pb und macht es spröde: veranlaßt auch die Verflüchtigung von Pb und Ag. Cu geht z. T. in das Pb und verringert seinen Handelswert. Ein anderer Teil sammelt sich im Stein. KERL (*Handb.* II, 168); SCHNABEL (439).

β) Das Rösten. *β¹) Allgemeines.* — Chemisch wirksam ist bei allen Röstmethoden nur der atmosphärische O. Er wirkt nach $PbS + 3O = PbO + SO_2 + 104.2$ Kal. Der O muß möglichst mit allen Erzteilchen in Berührung gebracht werden. Am einfachsten geschieht dies, indem man Luft durch die Erzmasse bläst. Die älteren Verff. der Oberflächenröstung müssen mühsames Wenden, Schaufeln und Krählen zu Hilfe nehmen. F. RICHTER (*Beiträge z. Theorie des Huntington-Heberlein-Prozesses u. der ihm verwandten Verblaseverff., Dissert., Dresden* (Leipzig-Borna) 1909, 73).

β²) Die oxydierende Oberflächenröstung. — Wird in Haufen, Stadeln, Schacht-, Flamm- oder Gefäßöfen vorgenommen. 1. *Das Rösten in Haufen und in Stadeln.* — Wird nur noch ausnahmsweise bei bleiarmen kiesigen Erzen, solchen, die gleichzeitig ZnS enthalten, und bei in Schachtöfen vorgerösteten Stückerzen benutzt. SCHNABEL (443, 447). Mit Vorteil angewendet wird das Rösten in Haufen im Unterharz, auf Herzog Juliushütte bei Astfeld und auf Frau Sophienhütte bei Langelsheim. Die Erze, die dort geröstet werden, sind Pb-arme, Schwefelkies, Zinkblende und Schwerspat enthaltende Erze des Rammelsbergs, mit 27.5% ZnS. Es werden nur Stückerze geröstet.

2. *Das Rösten in Schachtöfen.* — Geschieht nur, wenn die Röstgase von kiesigen oder blendigen Erzen zur H_2SO_4-Fabrikation verwendet werden sollen. Man unterscheidet *Kiesbrenner*, d. h. niedrige Oefen (gewöhnlich 1 m hoch) mit einem aus drehbaren Roststäben bestehenden Roste, und *Kilns*, höhere Oefen (bis 4½ m) mit oder ohne Rost. Erze in Stückform werden in Kilns geröstet, kiesreiche in Kiesbrennern, pulvrige Erze in Schüttöfen. — Vorteile der Schachtöfen-Röstung: Kein Brennstoffverbrauch; die Rösttemp. wird durch die Verbrennung des S unterhalten. Nachteile: Unvollständige Röstung, daher Nachrösten in Haufen, Stadeln oder Flammöfen erforderlich; hohe Arbeitslöhne. SCHNABEL (448).

3. *Das Rösten in Flammöfen.* — Man verwendet nur Herd-Flammöfen, und zwar mit fest stehender oder mit beweglicher Arbeitskammer. Die ersteren zerfallen in solche mit Handbetrieb und solche mit Maschinenbetrieb. Bei denen mit Handbetrieb unterscheidet man Oefen mit diskontinuierlichem und mit kontinuierlichem Betriebe, *Fortschaufelungsöfen.* Gegenwärtig werden grundsätzlich Fortschaufelungsöfen benutzt, und zwar solche mit einem Herde und Arbeitsöffnungen an den beiden langen Seiten. Die Oefen mit diskontinuierlichem Betriebe sind wegen starken Brennstoffverbrauchs und hoher Arbeitslöhne abgeschafft worden. In den Herdflammöfen mit fest stehender Arbeitskammer und Maschinenbetrieb werden die Erze durch maschinelle Vorrichtungen durchgerührt und fortbewegt. Solche Oefen sind die von O'HARRAH-BROWN, ROPP, PEARCE und BROWN. SCHNABEL (458). Der Ofen von BROWN ist, wie der von PEARCE, ein auf eine größere Erstreckung unterbrochener Ringofen von der Gestalt eines Hufeisens oder einer Ellipse. Im Hufeisenofen (Horseshoe Furnace) werden nach HOFMANN (*The Metallurgy of Lead* 1899, 183) in 24 Stunden 25 t eines Gemenges von PbS und ZnS mit 20% bis 25% S, 8% Zn und 15% Pb auf 3.5% bis 4% S abgeröstet, d. i. auf den Quadratfuß Herdfläche 47.6 engl. Pfund geröstetes Erz. Das Erz bleibt 12 bis 14 Stdn. im Ofen. Der Brennstoffverbrauch beträgt 16% Lignit vom Gewichte der rohen Erze. Die Herdflammöfen mit beweglicher Arbeitskammer sind rotierende Zylinder, die entweder intermittierend (BRÜCKNER) oder kontinuierlich (WHITE, HOCKING-OXLAND, HOWELL) arbeiten. Sie kommen nur in Betracht bei an Pb nicht zu reichen, nicht sinternden, kiesigen oder blendigen Erzen in Gegenden, in denen die Löhne sehr hoch sind. SCHNABEL (459). — Der Röstbetrieb in Fortschaufelungsöfen geschieht so, daß die Beschickung in der Nähe der Fuchsbrücke eingesetzt und allmählich nach dem Gegenstromprinzip der Feuerbrücke zugearbeitet wird. Sollen, wie beim *Schlackenrösten*, die Sulfate im letzten Teil der Röstperiode durch

SiO_2 zers. werden, so bleibt die Erzpost lange in der Nähe der Feuerbrücke. Sie wird früher entfernt, wenn man *Sinter-* oder *Staubröstung* vorzieht, so bei bleiarmen Erzen (damit der Brennstoffverbrauch nicht so hoch wird), bei silberreichem (damit sich kein Ag verflüchtigt) und bei kupferreichen (damit sich nicht Cu_2S im Stein ansammelt). Arme Erze und solche, die Schwefelkies, Zinkblende, As und Sb enthalten, werden vorgeröstet. TH. FISCHER (*Leitf. Metall., Leipzig* 1904, 233).

4. *Das Rösten in Gefässöfen.* — Wird nur ausnahmsweise mit kiesigen Bleierzschlichen, die stark sintern, vorgenommen, wenn die Röstgase zur Darst. von SO_3 dienen sollen. Eine Zers. des Bleisilikats durch SiO_2 ist nicht ausführbar. SCHNABEL (483).

β^3) *Verblaseverfahren.* — Nach HUNTINGTON-HEBERLEIN (*D. R.-P.* 95601 (1897)), dessen Verf. in Pertusola bei Spezia (Italien) ausgearbeitet wurde, wird der Bleiglanz mit CaO in Flammöfen bei etwa 700° (heller Rotglut) unter Luftzutritt vorgeröstet, und das h. pulverförmige Röstgut sofort mit gepreßter Luft in birnenförmig gestalteten Konvertern bei 500° behandelt. Je nach dem Gehalt der Erze an S werden 6% bis 15% CaO zugesetzt. Es findet beim Abkühlen auf 500° unter lebhafter Entw. von SO_2 eine sehr energische Oxydation zu PbO statt. Welche Rolle das CaO spielt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. SCHNABEL (461). Der Zuschlag ist nicht für die Röstung, sondern nur für das nachfolgende Schachtofenschmelzen nötig. HUNTINGTON-HEBERLEIN (*Engl. P.* 13454 (1903)). SAVELSBERG (*D. R.-P.* 171215 (1906)) verbläst das mit Kalkstein, kieseligen Zuschlägen und W. gemischte Erz ohne Vorrösten direkt im Konverter. Das Verf. ist auf Bleiglanz mit quarziger Gangart und wenig Zinkblende auch bei in weiten Grenzen veränderlichen Mengen von Kalkstein und Quarz mit Vorteil verwendbar. Am besten bewährt sich — rücksichtlich der physikalischen Beschaffenheit des Röstguts, der Entfernung des S und der Verluste an Pb und Ag — ein Kalksteinzuschlag von 20% bis 26% vom Erzgewichte, wenn die Schlackenbildner in solchen Mengen vorhanden sind, daß beim Verschmelzen eine Singulosilikatschlacke entstehen würde. Bei einer Subsilikatbeschickung werden die günstigsten Ergebnisse mit einem Zusatz von 10% CaO erhalten. Die Gebläseluft mit niederer Pressung ist ein besseres Entschwefelungsmittel und verursacht geringere Metallverluste als Wind von hohem Drucke. H. O. HOFMANN, REYNOLDS u. WELS (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **33**, 37; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **55**, 356; *Techn. J. B.* **1907**, 275). In ähnlicher Weise von G. A. PUCHARD (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **34**, (1908) 603; *Techn. J. B.* **1907**, 276) im Laboratorium angestellte Versuche mit Bleikonzentraten von Missouri-Erzen (68.74% Pb, 5.77 Zn, 0.77 Fe, 3.04 SiO_2, 2.53 CuO, 13.9 S) hatten ungünstige Ergebnisse. CARMICHAEL (*Engl. P.* 17580 (1902)) mengt die Erze mit Gips oder Anhydrit und verbläst ohne Vorröstung. Auf einem der Werke der Brokenhill Propriety Co., wo dieses Verf. mit Erfolg ausgeführt wird, und wo sehr zinkreiche Bleierze zu verarbeiten sind, wird der entwässerte Gips mit der gleichen Menge Konzentrat und der dreifachen Menge Schlamm von der Aufbereitung gemischt, unter Zusatz von W. durchgearbeitet und noch feucht zu Stücken aufgebrochen. Diese werden getrocknet, wobei sie unter Rückbildung von Gips erhärten und in den angeheizten Konverter gebracht. Man regelt die Windzufuhr so, daß nach der Abgabe der noch vorhandenen Feuchtigkeitsmengen ein Röstgas mit etwa 10% SO_2 entsteht. X. [unbekannter Autor] (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 778; *Metall.* 2, (1905) 578); BORCHERS (*Metall.* 2, (1905) 6). — Die GESELLSCHAFT DER EMSER BLEI- UND SILBERWERKE (*D. R.-P.* 142932 (1903); *Techn. J. B.* **1903**, 199) verbläst direkt im Konverter ohne Zuschlag und ohne Vorröstung. Nach P. RICHTER (*Dissert.*, 62) sind die Verff. ohne Vorröstung nicht für alle Erze geeignet, wenn sich der Gehalt des Zuschlages in rentablen Grenzen halten soll. SAVELSBERG [siehe oben] will, um ein vorzeitiges Zusammenschmelzen der Konvertercharge zu verhindern, einer zu schnellen Erhitzung durch Verblasen mit sauerstoffarmer Luft steuern. — *Erklärungsversuche* der Verff.: Bei der Vorröstperiode bildet sich aus CaO und O bei 700° CaO_2, das in der folgenden Periode bei 500° PbS zu $PbSO_4$ oxydiert. HUNTINGTON u. HEBERLEIN. CaO_2 bildet sich nicht, da es bei dieser Temp. nicht stabil sein kann. BORCHERS (*Metall.* 2, (1905) 2); C. GUILLEMAIN (*Metall.* 2, (1905) 433); M. HUTCHINGS (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 726). Nach BORCHERS könnte jedoch die B. von Calciumplumbat oder -plumbit aus dem durch Röstung entstandenen PbO, CaO und O angenommen werden. Dafür spricht nach BORCHERS u. L. HUPPERTZ [bei BORCHERS

(*Elektrometallurgie*, 3. Aufl., *Leipzig* 1903, 467)], daß das Vorrösten bei 700° ganz wegfallen kann, wenn mit CaO bei niederer Temp. geröstet, und das entstandene Plumbat im angewärmten Konverter zugeschlagen wird. Nach D. CLARK (*Eng. Min. J.* 78, 630; *Techn. J. B.* 1904, 243) und CARMICHAEL (*Eng. Min. J.* 79 (1903)) wird das Calciumplumbat als Endprod. erhalten; nach CLARK gemäß $CaSO_4 + PbO = CaPbO_3 + SO_2$, nach CARMICHAEL vermutlich [s. RICHTER (*Dissert.*, 50)] gemäß $CaS + 5PbO = CaPbO_3 + 4Pb + SO_2$ oder $2CaS + 8PbO = Ca_2PbO_4 + 7Pb + 2SO_2$. HUPPERTZ will Calciumplumbat im Röstgut nachgewiesen haben; RICHTER konnte es im allgemeinen nicht finden. Beim Zusammenrösten von Bleiglanz mit CaO und Kalkstein (aber nicht mit Gips) werden nur dann geringe Mengen erhalten, wenn man unter beständigem Krählen mehrere Stunden bei 700° in der Muffel stehen läßt, sodaß die Gemenge tot rösten. Sollte die B. von Calciumplumbat tatsächlich vor sich gehen, so kann sie nach RICHTER (39) nur eine sekundäre Erscheinung sein, die für den ganzen Entschwefelungsprozeß nicht die geringste Bedeutung hat. HUTCHINGS (*Eng. Min. J.* 80, (1905) 726) bestreitet nicht die B. von Calciumplumbat, bezweifelt dagegen die Uebertragung von O dadurch. Die B. von Calciumplumbit ist nach RICHTER (25) sowohl im Röstofen als im Konverter ausgeschlossen. Die Rk. von $PbSO_4$ auf PbS soll nach HUNTINGTON u. HEBERLEIN stattfinden nach $PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$. Dazu bedarf es nach BORCHERS der B. großer Mengen von Sulfat gleich bei Beginn des Betriebes, wie denn auch CARMICHAEL [s. oben] $CaSO_4$ als Zuschlag empfiehlt. Nach RICHTER (60) ist aber die B. großer Mengen von Sulfaten nur dann wichtig, wenn bei Erzen mit sehr hohem Sulfidschwefelgehalt vor dem Verblasen eine Vorröstung nötig ist. Sonst wirken die Sulfate ($CaSO_4$) oder Sulfatbildner (CaO, Kalkstein) nur wie andere indifferente Körper (wie pulverisierte Blei-, Kupferstein-, Eisenschweißschlacken, Kiesabbrände). Nach SAVELSBERG (*Metall.* 2, (1905) 5) wirkt der Kalkstein bei seinem Verf. so, daß er ein zu frühes Zusammensintern der M. verhindert, daß er die Temp. im Konverter durch Wärmebindung mäßigt, und zwar sowohl bei seinem Zerfall in CaO und CO_2, als auch bei seiner Verschlackung zusammen mit dem PbO und der Gangart des Erzes (wodurch Schmelzen des Bleiglanzes, Flugstaubbildung und Ausscheiden von Pb vermieden oder doch in unschädlichen Grenzen gehalten werden), und schließlich dadurch, daß intermediär $CaSO_4$ gebildet wird, das bei der Verschlackung in $CaSiO_3$ übergeht. Dadurch wird SO_3 frei, das wiederum dem S des Erzes gegenüber ein kräftiges Oxydationsmittel darstellt. SAVELSBERG setzt demnach die physikalische Wrkg. des Zuschlags an die vorderste Stelle. Dies tut auch RICHTER (54), nach dem beim Rösten nur der O der atmosphärischen Luft unbedingt chemisch mitwirken muß [vgl. S. 32]. — *Wirkung der Kieselsäure:* SAVELSBERG und nach ihm M. HUTCHINGS betonen die Notwendigkeit des SiO_2 für die Verschlackung im Konverter. SiO_2 wirkt nach RICHTER (70) a) chemisch, indem es (1) die für den Hochofen schädlichen Sulfate zerlegt, wodurch SO_3 gebildet wird, das wieder oxydierend wirkt, (2) mit dem PbO und der Gangart leicht schmelzende Doppelsilikate bildet, die günstig für die spätere Reduktion im Hochofen sind, (3) bei dieser Silizierung Wärme bindet, wodurch es die Konvertercharge kühlt; b) physikalisch, indem es (1) bei der Silizierungs-Temp. die Rolle des Zuschlags übernimmt, (2) das Röstgut aus dem für den Hochofen ungeeigneten pulverförmigen in den stück- und schlackenförmigen Zustand überführt. Nach WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 647) schützt SiO_2 bei höheren Tempp. das PbO vor Sulfatierung (durch entweichendes SO_2 und SO_3) und befördert auf diese Weise die Abröstung. Das entstehende Bleiglas löst neue Mengen PbO auf. Die Löslichkeit des PbO steigt mit zunehmender Temp. Nach H. O. HOFMANN u. WL. MOSTOWITSCH (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 34, (1908) 503; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 57, 362; *Techn. J. B.* 1909, I, 273) zers. SiO_2 das $CaSO_4$ bei höherer Temp. Die Zers. beginnt bei 1000° und ist praktisch bei 1250° vollendet: $4CaSO_4 + SiO_2 = Ca_4SiO_6 + 4SO_2 + 2O$ (B. von Subsilikat); $CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_2 + O$ (B. von Bisilikat); $2CaSO_4 + SiO_2 = Ca_2SiO_3 + 2SO_2 + 3O$ (B. von Singulosilikat); $2CaSO_4 + 3SiO_2 = Ca_2Si_3O_8 + 2SO_2 + 2O$ (B. von Trisilikat). Die Bildungstemp. des Calciumsilikats liegt unter seinem F. Auch Fe_2O_3 zers. $CaSO_4$ bei 1100° bis 1250°, nach: $CaSO_4 + Fe_2O_3 = CaO,Fe_2O_3 + SO_2 + O$. Auf Bleiglanz wirkt $CaSO_4$ nicht. PbS wird nur durch die Gebläseluft oxydiert, denn das bei der Temp. der Zers. des $CaSO_4$ entstandene SO_3 zerfällt sofort in SO_2 und O und kann daher in dem heißen Teile der Beschickung keine oxydierende Wrkg. hervorbringen. In dem oberen kühleren Teile der Birne könnte wohl etwas SO_3 durch die katalytische Wrkg. der Beschickung aus SO_2 und O entstehen. Aber es dürfte kaum oxydierend wirken, da dies eine endothermische Rk. wäre, die exothermische der Oxydation des PbS durch die Gebläseluft aber wahrscheinlicher ist. Diese Rkk. werden dargestellt durch: $SO_3 = SO_2 + O - 22600$ cal.; $PbS + 3O$ (Luft) $= PbO + SO_2 + 104000$ cal. Die Zers. des $CaSO_4$ mit dem gleichzeitigen Zerfall des SO_3 entspricht zwei stark endothermischen Rkk., die der stellenweise stattfindenden Ueberhitzung und demzufolge einem vorzeitigen Flüssigwerden der Beschickung entgegenwirken: $CaSO_4 = CaO + SO_3 - 95600$ cal.; $SO_3 = SO_2 + O - 22600$ cal. Das durch die Beschickung aufsteigende SO_2 lockert den Birneninhalt auf und fördert so die Oxydation. Vom thermischen Standpunkte aus scheint die Anwendung des Gipses bei den Verblaseprozessen vorteilhafter als jene des Kalksteins zu sein, weil letzterer bei seiner Zers. weniger Wärme verbraucht: $CaCO_3$.

$= CaO + CO_2$ — 45150 cal. Da die Temp. bei Durchführung des gewöhnlichen Röstprozesses selten über 1000° erhöht wird, so wird das etwa vorhandene $CaSO_4$ nicht zers. und muß so den Gehalt des Röstgutes an S erhöhen. — Nach D. CLARK (*Eng. Min. J.* **78**, 630; *Techn. J. B.* **1904**, 243) [vgl. a. RICHTER (401)] verläuft das HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verf. nach: (1) $CaO + PbS = CaS + PbO$; $CaS + 4O = CaSO_4$. (2) $CaSO_4 + PbO = CaPbO_3 + SO_2$. (3) $CaSO_4 + PbS = CaS + PbSO_4$; $CaS + 4O = CaSO_4$. (4) $CaSO_4 + PbS + O = CaPbO_3 + SO_2$. Die Verss. von RICHTER (*Dissert.*, 43, 45, 46) ergaben: Werden nach Gleichung (1) fein gestoßener Bleiglanz und chemisch reines CaO im mol. Verhältnis innig gemengt und 3½ Stunden bei 700° auf einem Röstscherben in der Muffel eines Gasofens unter fleißigem Krählen geröstet, so läßt sich keine Spur von Sulfidschwefel, Sulfat in großer Menge nachweisen. [Ueber die quantitative Best. s. gleichfalls RICHTER.] Wird nach Gleichung (2) ein mol. Gemenge von $CaSO_4$ und PbO 4 Stunden (oder 30 Minuten) lang ebenso behandelt, so ist qualitativ keine Spur einer B. von Plumbat, quantitativ kein Verlust an S zu bemerken. Wird nach der Gleichung (3) ein mol. Gemenge von reinem Gips und gestoßenem Bleiglanz nach und nach auf 700° gebracht, einige Stunden in der Muffel geröstet, und dann im Porzellantiegel 20 Minuten lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, so ist sämtliches Ca noch als $CaSO_4$ vorhanden, und haben sich außer $PbSO_4$ auch PbO und SO_2 gebildet. Trotz der Ggw. des O der Luft war also der eine Teil des Gemenges, das $CaSO_4$, überhaupt nicht in Rk. getreten. Wird nach DOELTZ (*Metall.* 2, (1905) 460) das Gemenge im elektrischen Ofen im CO_2-Strom 1 Stunde lang langsam auf 850° erhitzt und im CO_2-Strom erkalten gelassen, oder wird das Gemenge im N-Strom im Platinwiderstandsofen bis auf 1030° erhitzt und im N-Strom erkalten gelassen, so treten $CaSO_4$ und PbS nicht miteinander in Rk. Im Gegenteil wird aus $PbSO_4$ und CaS beim Zusammenreiben im Porzellanmörser PbS und $CaSO_4$ gebildet. Die Unmöglichkeit der Gleichung (4), die nach RICHTER (43) wohl heißen soll: $CaSO_4 + PbS + 3O = CaPbO_3 + 2SO_2$, ergibt sich aus der Prüfung von (2). Nach RICHTER's Verss. ist es unmöglich, daß sich Plumbate und SO_2 zu gleicher Zeit bilden können, da das frei werdende SO_2 mit dem O der Luft die gegen Säuren sehr empfindlichen Plumbate sofort zers. und Sulfate bilden würde. Nach A. D. CARMICHAEL (*Engl. P.* 17580 (1902)) [vgl. INGALLS (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 726)] lauten die Gleichungen: (1) $PbS + CaSO_4 = CaS + PbSO_4 = -28$ Kal. (2) $CaS + 4O = CaSO_4 = +226.4$ Kal. (3) $CaS + 5PbO = CaPbO_3 + 4Pb + SO_2$ oder: $2CaS + 8PbO = Ca_2PbO_4 + 7Pb + 2SO_2$. Gleichung (1) ist (wie die CLARK'sche Gleichung (3)) nach DOELTZ unmöglich; auch schon wenig wahrscheinlich nach den von W. C. ROBERTS-AUSTEN (*An introd. to the study of metall.*, *London* **1902**) zusammengestellten thermochemischen Daten:

$$\begin{array}{ccccccc} PbS & + & CaSO_4 & = & CaS & + & PbSO4 \\ -17.8 & - & 318.4 & + & 92 & + & 216.2 = -28.0 \text{ Kal.} \end{array}$$

Gleichung (2) kann nach RICHTER (49) vielleicht als gültig angenommen werden. Werden nach den Gleichungen (3) mol. Gemenge von chemisch reinem CaS und PbO auf umgekehrten Porzellandeckeln schwach erhitzt, so kommt die M. an einer Stelle ins Erglühen, das sich dann zunderförmig weiter fortsetzt, und man erhält ohne Entw. von SO_2 große Mengen von PbS und CaO. Bei viel PbO und wenig CaS wird ein grünlichgraues, bei wenig PbO und viel CaS ein grauschwarzes Glühprod. erhalten. Der grau färbende Bestandteil war in allen Fällen neu gebildetes PbS. Durch dessen Oxydation erhält man nur Spuren von SO_2, erst bei stärkerem Erhitzen bedeutendere Entw. Das Glühprod. enthält $CaSO_4$, $PbSO_4$, PbO und CaO. RICHTER. Nach M. HUTCHINGS (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 726) besteht die Wrkg. des Zuschlags vor allem in den katalytischen Eigenschaften des CaO und des $CaSO_4$. [Vgl. RICHTER (57).] Nach C. GUILLEMAIN (*Metall.* 2, (1905) 433) wirkt CaO durch Milderung der nach $PbS + 3O = PbO + SO_2 = +99.8$ Kal. entwickelten starken örtlichen Hitze [vgl. oben], ähnlich wie Quarzsand, zerkleinerte Bleischlacke, Eisenschweißschlacke, gepulverte Eisenerze, Spat oder Minette, zerkleinerte Kupfersteinschlacke. Das durch Vorröstung gewonnene $PbSO_4$ übernimmt gleichsam die Rolle des Zuschlags, wirkt aber auch chemisch nach $PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 3SO_2 = -187$ Kal., also wieder durch Erniedrigung der Rk.-Temp. [Vgl. RICHTER (59).] Nach P. WEILLER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 342) verläuft das Verf. nach: (1) $PbS + 4O = PbSO_4$; (2) $PbS + 3O = PbO + SO_2$; (3) $PbS + CaO = CaS + PbO$; (4) $CaS + PbSO_4 = CaSO_4 + PbS$. Letzteres reagiert wieder mit dem O der Luft nach (1) und (2), sodaß der S teils in $CaSO_4$ übergeht, teils als SO_2 entweicht. Rkk. (1) und (2) sind altbekannt. Nach (3) wurde die Rk. experimentell nachgewiesen, wenn auch nicht die quantitative Menge S umgesetzt wurde. Die Rk. hat bei gewöhnlicher Temp. eine kleine negative Wärmetönung (—6.41 Kal.), die bei hoher Temp. leicht positiv werden kann. Nach dem Vorrösten wird wohl die Hälfte des S umgesetzt sein. Das Fertigröstprod. enthält beinahe sämtlichen S als Sulfat, nicht als $PbSO_4$, und eine beträchtliche Menge von Pb. Wahrscheinlich oxydiert sich im Konverter PbS wieder zu PbO, $PbSO_4$ und SO_2. Es wird weiteres $PbSO_4$ gebildet, und bei der entstehenden hohen Temp. wirken auch $PbSO_4$ und PbO auf PbS und geben Blei. SiO_2 dürfte die Rk. kaum beeinflussen, weil es eben genügen würde, einen Teil des CaO zu binden. Rk. (4) wurde

durch DOELTZ [s. oben bei CLARK (3)] nachgewiesen. Nach RICHTER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 632) müßte aber, falls wirklich CaS im Röstgut wäre, die Umsetzung $CaS + PbO = PbS + CaO$ erfolgen und nicht umgekehrt. Wird ein gut zusammengeriebenes Gemenge von CaS und PbO erhitzt, so kommt es zum Glühen, das sich nach Wegnahme der Flamme fortsetzt. Die M. wird beim Erkalten grau bis grauschwarz infolge der B. von PbS. Wird weiter erhitzt, so verflüchtigt sich etwas SO_2, und es bilden sich PbO und $CaSO_4$. Ein Gemenge von CaS und PbO färbt sich mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temp. durch entstehendes PbS hellgrau. Die B. von CaS aus PbS und CaO in oxydierender Atm. ist danach unmöglich. — Nach R. TANDLER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 437) zerfällt das basische Rösten, abgesehen von Nebenvorgängen, nur in 2 Rkk.: $PbS + 4O = PbSO_4$; $PbSO_4 + CaO \rightleftarrows CaSO_4 + PbO$. Zur vollständigen Erklärung dient die Konstante der Rk.: $K = \frac{[PbSO_4]\,[CaO]}{[PbO]\,[CaSO_4]}$ und deren Ableitungen nach der Temp. Die erste Rk. ist praktisch vollständig, weil O mit sehr großer Konz. auftritt, und $PbSO_4$ immer fortgenommen wird. — Nach RICHTER (77) sind die Vorgänge im Konverter, verglichen mit denen im Fortschaufelungsofen folgende: Bei beiden Prozessen gilt vor allem:

$$(1)\quad PbS + 3O = PbO + SO_2 = +104.2\ \text{Kal.}$$

Infolge der oxydierenden Wrkg. des SO_3, das durch die Silizierung der Sulfate frei geworden ist oder sich durch die katalytische Wrkg. bestimmter Zuschläge nach $SO_2 + O = SO_3$ gebildet hat, wird (1) begleitet von

$$(2)\quad \underset{-17.8}{PbS} + \underset{-\,367.2}{4SO_3} = \underset{+216.2}{PbSO_4} + \underset{+\ 284}{4SO_2} = +115.2\ \text{Kal.}$$

SO_2 wird nun zum Teil nach oben mitgerissen, zum Teil durch die katalytische Wrkg. gewisser Zuschläge oder intermediär gebildeter Verbb. unter Zuhilfenahme des O der eingeblasenen Luft zu SO_3 oxydiert. SO_3 wirkt dann teils nach (2), teils sulfatisiert es das neu gebildete PbO oder etwaige Basen des Zuschlags nach

$$(3)\quad \underset{-51}{PbO} + \underset{-\ 91.8}{SO_3} = \underset{+216.2}{PbSO_4} = +73.4\ \text{Kal.}$$

Rkk. (2) und (3) treten gleichfalls bei beiden Prozessen ein. Sie sind, wie Rk. (1), exotherm und ergeben eine hohe Oxydationshitze. Die starke Wärmeentwicklung bewirkt, daß das SiO_2 die in der Beschickung enthaltenen Basen und die neu gebildeten oder als solche zugesetzten Sulfate verschlackt, nach

$$(4)\begin{cases} 2PbO + SiO_2 = 2PbO\cdot SiO_2 \\ 2PbSO_4 + SiO_2 = 2PbO\cdot SiO_2 + 2SO_3. \end{cases}$$

Es ist derselbe Vorgang wie bei der verschlackenden Röstung im Fortschaufelungsofen. Die Verschlackung geschieht derart, daß das SiO_2 sämtliche Basen siliziert und zwar analog wie im Bleihochofen in Form oder annähernder Form der Singulosilikate. Nebenrkk., die nur bei schlechtem Konvertergang oder falscher Berechnung der Röstbeschickung eintreten können, sind:

$$(5)\quad \underset{-17.8}{PbS} + \underset{-3\times 216.2}{3PbSO_4} = \underset{4\times 51}{4PbO} + \underset{+4\times 71}{4SO_2} = -178.4\ \text{Kal.}$$

$$(6)\quad \underset{-17.8}{PbS} + \underset{-\ 216.2}{PbSO_4} = 2Pb + \underset{2\times 71}{2SO_2} = -92.0\ \text{Kal.}$$

$$(7)\quad \underset{-2\times 51}{2PbO} + \underset{-\ 17.8}{PbS} = 3Pb + \underset{71}{SO_2} = -48.8\ \text{Kal.}$$

Diese drei Rkk. können erst bei höheren Tempp. stattfinden, wobei Luftabschluß Vorbedingung ist. Eine Nebenrk. ist ferner

$$(8)\quad PbS + PbSO_4 + 2O = 2PbO + 2SO_2,$$

die nur bei plötzlicher hoher Wärmeentwicklung eintreten kann, wobei der Bleiglanz sofort zum Schmelzen kommt, ohne vorher Zeit zu finden, sich zu oxydieren. Gleichungen (5) bis (8) gelten auch für den Fortschaufelungsprozeß, bei dem aber Rk. (5) zu den Hauptrkk. gehört, und bei dem die Rkk. (6) und (7) infolge der dichten, luftabgeschlossenen Lagerung im Inneren der Röstpost häufiger eintreten dürften als im Konverter.

Das Huntington-Heberlein-Verf. hat fast überall die alten Verf. verdrängt. Ueber Betriebsergebnisse auf der Kgl. Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien s. A. Birnbaum (*Z. B. H. Sal.* **53**, (1905) 219; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 541; *Techn. J. B.* **1906**, I, 250). Anwendung des Verf. in Australien: G. Kroupa (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 251).

γ) *Die Reduktionsarbeit* oder *das Schmelzen.* — Nach der Schlackenröstung besteht das Gut wesentlich aus PbO und Bleisilikat neben den Oxyden, Sulfaten und Sulfiden von Fe, Zn, Cu, As, Sb usw. Es wird in grobe Stücke zerschlagen und mit Kohle, FeO enthaltenden sowie anderen Zuschlägen und Flußmitteln, wie CaO, in Schachtöfen verschmolzen. FeO wird zugesetzt, um das Bleisilikat, das gegen CO und z. T. auch gegen festen C unempfindlich ist, in PbO zu zerlegen.

Verhalten der fremden Bestandteile: Eisenoxyde werden zu FeO reduziert und an SiO_2 gebunden. — Eisensulfate werden in Fe_2O_3 und SO_3 oder SO_2 und O zers. Fe_2O_3 wird zu FeO reduziert und verschlackt. — FeS zers. sich teils mit Bleisilikat zu Pb, SO_2 und Ferrosilikat, teils löst es sich in der Schlacke. In größerer Menge bildet es mit PbS und mit CuS Steine. — ZnO wird durch eisenhaltige Schlacken aufgelöst oder verschlackt, um so leichter, je reicher die Schlacken an Fe sind. Um die Reduktion des ZnO zu Zn (Zn-Dämpfe, B. von Ofengalmei) zu vermeiden, sucht man daher ZnO durch eine leicht fl. eisenhaltige Beschickung und Innehaltung einer nicht zu hohen Temp. nach Möglichkeit zu verschlacken. — ZnS geht sowohl in die Schlacke (in geringerer Menge als ZnO) als auch in den Stein und macht beide streng flüssig. Oft bilden Stein und Schlacke infolge des Gehaltes an ZnS nicht von einander zu trennende Gemenge, die in Schweden Skumnas genannt werden. Kerl (*Handb. metall. Hüttenk.*, 2. Aufl., **1861**, I, 811). Nur wenig ZnS wird im heißesten Teil des Ofens durch Fe zers. — $ZnSO_4$ wird z. T. in ZnO und SO_3 oder SO_2 und O zers., z. T. zu ZnS reduziert. — CuO und Cu_2O werden zu Cu reduziert. Das Cu wird durch S gebunden und bildet mit FeS und PbS einen Stein. Fehlt S, so geht Cu teils in das Pb, teils in die Schlacke. CuS im gerösteten Erze gibt Stein. $CuSO_4$ wird teils zu CuS reduziert, teils in SO_2, O und CuO zers. — Arsenate werden teils zu As reduziert, teils wird As aus ihnen verflüchtigt. As geht in die Schlacke und in den Stein. In größerer Menge bilden die Arsenate Speisen (mit Fe, Pb und Ag). Kleine Mengen As gehen in das Pb. — Antimonate verhalten sich ähnlich. Sb_2S_3 wird durch Fe niedergeschlagen; das ausgeschiedene Sb geht in das Pb. — Manganoxyde werden zu MnO reduziert und gehen in die Schlacke, die durch MnO leichter fl. wird. — CaO kann in der Schlacke einen Teil des FeO ersetzen. Ein zu großer Zuschlag von CaO beeinträchtigt die Schmelzbarkeit der Schlacke. — MgO macht die Schlacke zähflüssig, besonders bei Ggw. von Zn. Schon 5% MgO bringen eine Schlacke mit 8% Zn und 2% bis 3% BaO zum Erstarren. — $CaFl_2$ löst schw. schm. Körper, besonders $BaSO_4$ und $CaSO_4$, auf. — SiO_2 und Silikate gehen in die Schlacke. — $BaSO_4$ wird teils zu BaS reduziert, teils bei Ggw. von SiO_2 und FeS oder von SiO_2 und Fe unter Entweichen von SiO_2 in Baryumsilikat verwandelt. Dieses vereinigt sich mit gleichfalls gebildetem Ferrosilikat zu einem leicht fl. Doppelsilikat. Ist kein Stein vorhanden, so geht BaS völlig in die Schlacke. Stein nimmt nur eine verhältnismäßig geringe Menge BaS auf. — $CaSO_4$ verhält sich ähnlich. CaS wird von der Schlacke, besonders leicht von CaO enthaltender, aufgelöst. Schnabel (464); H. O. Hofmann (*The Metallurgy of Lead*, 6. Aufl., **1901**, 282).

Die *Oefen* sind entweder Zug- oder Gebläseschachtöfen. Die wenig benutzten Zugschachtöfen arbeiten mit Essenzug (atmosphärische Schachtöfen) oder mit Exhaustoren (Herbertzöfen). Jetzt fast allgemein werden Gebläseschachtöfen verwendet, die in der Gegend der Schmelzzone als Wassermäntel ausgebildet sind. Die Oefen haben kreisförmigen, rechteckigen oder elliptischen Horizontalquerschnitt. Bei Oefen mit kreisförmigem Querschnitt (Freiberger oder Pilz-Ofen, Ofen von Przibam, neuer Unterharzer Ofen) kann man nicht über einen beschränkten Durchmesser hinausgehen. Sonst kann der Wind bei der zulässigen Pressung nicht mehr bis zur Ofenachse vordringen, sodaß ein toter Kern entsteht. Geht man über die zulässige Windpressung (19 bis 40 mm Hg-Säule) hinaus, so wird Blei verflüchtigt, es tritt eine Reduktion von Eisen ein, und die Schmelzzone rückt im Ofen in die Höhe. Der Pilz-Ofen setzt bei 23 mm Windpressung in 24 Stunden 25 bis 32 t Erz (mit 20% bis 30% Pb und 10% Zn) und eine gleiche Menge Schlacken durch, der Ofen zu Przibram bei 40 mm Wind 22 t, der neue Unterharzer $8^1/_2$ bis 10 t Erz. Der Brennstoffverbrauch beträgt 20% bis 22% vom Erzgewicht. Schnabel (475). Bei größerem Durchsetzquantum bevorzugt man die

Oefen mit rechteckigem oder elliptischem Querschnitt (Raschette-Ofen und neuere amerikanische Oefen), deren Wassermantel gewöhnlich nicht senkrecht, sondern geneigt ist. Der Ofen der Omaka and Grand Smelting Works setzt bei 32 mm Windpressung in 24 Stunden 60 t Beschickung (40 t Erz) durch und verbraucht 30% Koks und 35% Holzkohle. Als Zustellung dient grundsätzlich die Tiegelofenzustellung, welche die Hitze gut zusammenhält, sodaß die Massen recht fl. werden, und sich besonders scharf die Schlacke vom Blei trennen läßt. SCHNABEL (497).

Der Betrieb beim Schmelzen ist mit dunkler Gicht zu führen, Beschickung und Brennstoff sind horizontal zu setzen. Satz und Windpressung (bei gegebener Formweite) sind so einzurichten, daß die Schlacke nicht über $^1/_2$% Pb enthält. Die Schlackenformen sind durch W. kühlbar. Die Schlacke fließt entweder ununterbrochen aus dem Ofen durch Schlackenaugen und dann durch Schlackenrinnen in Schlackentöpfe; oder sie wird in bestimmter Ofenhöhe alle 3 bis 10 Minuten durch Schlackenaugen abgestochen. Die Trennung des Bleisteins von der Schlacke wird in gußeisernen Schlackentöpfen vorgenommen. Das Pb wird aus den Schmelzöfen entweder periodisch oder kontinuierlich abgestochen; Bleistein und Speise werden periodisch entfernt. Letzteres (auch Bleibrennen, automatischer Stich oder ARENT'scher Stich genannt), das auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren beruht, ist aus mehreren Gründen vorzuziehen.

a[4]) *Die Niederschlagsarbeit.* — Beruht auf der Ausscheidung, dem *Niederschlagen*, des Pb aus PbS durch Fe bei hoher Temp. Ein Teil des PbS entzieht sich der Umsetzung und bildet mit FeS den *Bleistein.* Das Fe wird als Metall oder in Form der Oxyde oder Silikate zur Beschickung gegeben. Das Metall muß zugesetzt werden, wenn das Verf. in Flammöfen und niedrigen Schachtöfen mit vertikaler Begichtung stattfindet, eisenhaltige Zuschläge, wenn es in höheren Schachtöfen mit horizontaler Begichtung ausgeführt wird. Auf 100 T. PbS sollen 20 bis 25 T. Fe kommen, was annähernd dem mol. Verhältnis PbS: Fe = 100 : 23.43 entspricht. Bei geringerem Zusatze von Fe wird weniger Pb ausgeschieden, dagegen mehr in den Stein übergeführt; bei größerem Zusatze ist die Mehrausscheidung von Pb nur unbedeutend, dagegen wächst mit steigendem Gehalte des Steins an Fe auch der an Ag. Die Temp. muß so hoch gehalten werden, daß der Bleistein nicht über 10% Pb enthält. Deshalb muß die Beschickung den erforderlichen Grad von Strengflüssigkeit besitzen. SCHNABEL (527). COOKSON (*Lond. J. of Arts.* 1855, 40; *J. B.* 1855, 848) verschm. den Bleiglanz mit Fe unter Zusatz von etwas Alkalikarbonat und Kohlenpulver, verwendet das gebildete FeS (das nach dem Zerfallen an feuchter Luft mit W. angerührt, geformt und getrocknet wird) wie Schwefelkies zur Erzeugung von SO_2, und benutzt das hierdurch gebildete, zermahlene und mit Kohlenpulver gemengte Fe_2O_3 an Stelle des metallischen Fe für die Niederschlagsarbeit. BRONAC u. DEHERRYPON (*Génie ind.* 1860, 159; *J. B.* 1860, 684) behandeln den Bleiglanz mit Eisenschwamm. — Ausgeführt wird die Niederschlagsarbeit in der Regel in Schachtöfen. — Die Erze haben am besten Schlichform; die zerkleinerten bedürfen einer Auflockerung durch Schlackenzuschläge. Die Windpressung muß nach Möglichkeit niedrig gehalten werden, um die B. von Eisensauen zu vermeiden. Die Schlacke muß so streng fl. sein, daß sie sich mehr dem Bisilikate als dem Singulosilikat nähert. Der Bleistein wird geröstet, wobei das FeS sich in Fe_2O_3 umwandelt, und so den Erzen als Niederschlagsmittel zugesetzt. Enthält er viel Cu, so wird er für sich wiederholt geröstet und geschm. Hierbei scheidet sich das Pb mit einem großen Teil des Ag aus, während das Cu mit einem Teile Ag in den Kupferstein geht, der zu Clausthal in Haufen geröstet und dann mit Erzschlacken in Rundöfen auf Cu und Ag verschmolzen wird. — Da das durch „Niederschlagen" entstehende FeS mehr oder weniger PbS löst, so wird neuerdings gleich von vornherein absichtlich auf die B. des Bleisteins hingearbeitet, indem man einen größeren Teil von PbS verwendet, als das Fe zu zers. imstande ist. Der Bleistein wird dann in Kilns abgeröstet, sodaß man SO_3 als Nebenprod. erhält, während der Rückstand in den Betrieb zurückgeht. — Angewendet wird dieses Verf. bei Bleiglanz mit wenig anderen Sulfiden. Sehr gut eignen sich kupferhaltige Bleierze, da sich das Cu in dem Steine anreichert und so selbst bei kupferarmen Bleierzen mit geringen Verlusten zugute gemacht werden kann. — Vorteile: Direkte hohe Ausbeute an Pb und Ag, Gewinnung des Cu der Erze, Wieder-

gewinnung der eisenhaltigen Zuschläge, Nutzbarmachung des sämtlichen Schwefels der Erze. Nachteile: Die hohe Temp., die einen starken Brennstoffverbrauch bedingt, die Verflüchtigung von Pb begünstigt und die Haltbarkeit der Oefen stark beeinträchtigt. SCHNABEL (530). [Die Niederschlagsarbeit wird 1911 zum letzten Mal in großer Vollkommenheit auf den Hütten zu Clausthal und Lautenthal ausgeführt. Von 1911 ab soll ausschließlich nach dem HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahren gearbeitet werden.] — Vgl. a. J. PERCY (*Die Metall. des Bleies*, übertragen u. bearb. von C. RAMMELSBERG, *Braunschweig* **1872**, 244); H. F. COLLINS (*The Metall. of Lead a. Silver, London* **1899**, I, 39, 108); WÜST u. BORCHERS (*Eisen- u. Metallhüttenkunde, Leipzig* **1900**, 507); H. O. HOFMANN (*The Metall. of Lead*, 6. ed., *New York and London* **1901**, 149); K. WALDECK (*Streifzüge durch die Blei- und Silberhütten des Oberharzes, Halle a. S.* **1907**, 20).

Elektrothermisches Verfahren. — Die aus Erz mit Fe und Flußmitteln bestehende Beschickung wird zunächst unter möglichster Vermeidung der Metallverflüchtigung durch Widerstandserhitzung geschm. und reduziert, worauf durch Lichtbogenerhitzung die auf dem Metall schwimmende Schicht von FeS und Schlacken weiter erhitzt wird, um sie leicht flüssig für den Abstich zu machen. E. F. CÔTE u. P. R. PIERRON (*D. R.-P.* 206472 (1907); *C.-B.* **1909**, I, 1066).

a[5]) *Kombinierte Verfahren.* α) *Vereinigung der Niederschlags- mit der Röstreduktionsarbeit.* — Wird angewendet, wenn z. B. ein Teil der Erze viel Ag enthält und deshalb ungeröstet verschmolzen werden muß, oder wenn die Erze, wie z. B. beim Rösten in Stückform, in Haufen und Stadeln, nicht genügend entschwefelt worden sind. In den Vereinigten Staaten von Amerika wird der Bleiglanz, wenn er über 100 Unzen Ag in 1 t führt, grundsätzlich ungeröstet verschmolzen, in vielen Fällen aber auch schon bei geringerem Gehalte an Ag. Die Oefen sind die gleichen wie bei der Röstreduktionsarbeit. SCHNABEL (545).

β) *Vereinigung der Niederschlagsarbeit mit dem Verschmelzen oxydischer Bleierze.* — Wird z. B. angewendet, wenn $PbCO_3$ überwiegt. Die oxydischen Erze enthalten häufig das zum Niederschlagen erforderliche Fe als Fe_2O_3. Der erhaltene Bleistein wird geröstet und der Schmelzbeschickung zugesetzt. Das Verf. gleicht dem Verschmelzen bei der Röstreduktionsarbeit. SCHNABEL (546).

a[6]) *Elektrodische Verarbeitung von Bleiglanz.* α) *Anodisch.* — Gepreßte Platten dienen als Anoden in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. Man zerkleinert den Bleiglanz bis auf etwa 5 mm Korngröße, preßt unter 100 Atm. in Metallformen zu Platten, erhitzt diese auf etwa 600°, preßt nach dem Herausnehmen nochmals und kühlt sofort energisch ab. Unter der Wrkg. des elektrischen Stromes erfolgt die Rk. $Pb(NO_3)_2 + PbS = Pb(NO_3)_2 + S + Pb$. BLAS u. MIEST (*Essai d'application de l'électrolyse, Paris* **1882**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **41**, (1882) 328; **42**, (1883) 37). Das Verf. erscheint jedoch praktisch nicht gut ausführbar. Wenn auch die Anode aus Bleiglanz an und für sich gut leitet, so findet doch im Laufe des Prozesses an ihr eine Anhäufung von Cu, Ag, As, Sb, Bi und Zn statt, die teilweise schlecht leitende Verbb. bilden. KILIANI (*Berg. u. hüttenm. Ztg.* **43**, (1883) 252). [Vgl. A. NEUBURGER (*Handb. prakt. Elektromet., München u. Berlin* **1907**, 300).]

β) *Kathodisch.* — Bei der Elektrolyse von verd. H_2SO_4 wird auf Bleipfannen aufgeschüttetes Bleiglanzpulver als Kathode benutzt. Man bereitet den Bleiglanz naß auf, zerkleinert zu einem feinen Pulver, schüttet dieses etwa 25 mm hoch auf den Boden von Hartbleipfannen und füllt den Bottich mit verd. H_2SO_4. Als Kathode dient die Innenseite der Pfanne mit dem auf ihr aufgeschichteten Erz, als Anode die Außenseite einer zweiten Pfanne, die in die erste eingehängt wird. Beide Pfannen sind gut von einander isoliert. 11 bis 12 solcher Pfannen werden aufeinander gestellt. Auf 1 kg Bleiglanz werden etwa 2 Amp. angewendet. Zellenspannung 2.5 bis 2.9 Volt. Nach etwa 5 Tagen ist die Rk. beendet. Unter Entbindung von H und H_2S scheidet sich das Pb in Form von Bleischwamm ab. Die Reduktion ist nicht vollständig, soll es aber werden, wenn man sie mit dem oft nur 90% bis 92% Pb enthaltenden Schwamm wiederholt. Der Bleischwamm wird nach dem Waschen getrocknet und entweder in Bleiplatten oder in Bleiglätte oder auch in Salze übergeführt. P. SALOM (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **1**, (1902) 87; *Electrochem. Ind.* **1**, (1902) 18; *Elektrochem. Z.* **10**, (1902) 3, 82). [Vgl. A. NEUBURGER (*a. a. O.*, 302). H. S. AUERBACH (*Am. P.* 941904 (1909); *Eng. Min. J.* **89**, (1910) 715).]

b) *Verarbeitung komplexer sulfidischer Erze.* — [Vgl. a. ds. Handb. IV, 1, 495 ff. und an anderen Stellen.] — Innig verwachsene Gemenge von silberhaltigem PbS und ebensolchem ZnS (Erze von Broken Hill in Neu-Süd-Wales) oder silberfreiem ZnS, die sich auf dem gewöhnlichen mechanischen Wege der Aufbereitung nicht vollständig oder sehr schwierig [vgl. aber das in Sardinien verwendete Verf. von U. COPPA (*Eng. Min. J.* 85, (1908) 943; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 57, (1909) 184, 602)] in PbS und ZnS zerlegen lassen, hat man auf chemischem Wege nach folgenden Methoden nutzbar zu machen versucht. — 1. Nach FRY (*D. R.-P.* 88272 (1895)) wird den Erzen am Schlusse der oxydierenden Röstung $^1/_4$ ihres Gew. Na_2SO_4 oder $NaHSO_4$ zugesetzt, die schmelzen und sich mit dem Röstgut agglomerieren, und dann mit $^1/_8$ des Gew. an Fe_2O_3 in Schachtöfen verschmolzen. Es sollen 90% Pb und der gesamte Au- und Ag-Gehalt der Erze ausgebracht werden. Die Schlacke wird nach FRY u. ADDIE (*Engl. P.* 4911 (1898)) im Zustand feinster Verteilung (mit bituminöser Kohle oder Koks) in einem Flammofen mit Gasfeuerung, am besten Siemens-Feuerung, verschmolzen, wobei das Zn reduziert, verflüchtigt und oxydiert wird. — 2. Nach ELLERSHAUSEN (*Miner. Ind.* 1899, 342) werden die Erze mit 50% ihres Gew. an Fe_2O_3 oder Mn_2O_3 und 25% Kohle auf helle Rotglut in Flammöfen erhitzt und die Dämpfe mit Wasserdampf und Luft gemischt. Aus dem Gemenge von $PbSO_4$ und $ZnSO_4$ wird $ZnSO_4$ durch W. ausgelaugt. Die Flammofen-Schlacke hält einen Teil des Pb und den größeren Teil des Ag zurück. $PbSO_4$ wird in die Flammofen-Schlacke übergeführt, die wie Bleierz verarbeitet wird. Zu Llancky in Süd-Wales werden die Erze im Schachtofen verschmolzen. Aus dem Flugstaub wird Zn durch H_2SO_3 oder H_2SO_4 durch Na_2S gefällt und ZnS durch Rösten in ZnO übergeführt. — 3. Nach GANELIN (*D. R.-P.* 97943 (1897); 124846 (1899)) werden die gepulverten Erze mit geschm. Alkalizinkchlorid und Zn in einem mit Rührwerk versehenen Eisengefäße behandelt. $ZnCl_2$ verwandelt PbS und Ag_2S in die Chloride unter gleichzeitiger B. von ZnS. Durch das Zn werden aus $PbCl_2$ und AgCl die Metalle unter gleichzeitiger Rückbildung von $ZnCl_2$ ausgeschieden. Das Pb nimmt das Ag auf und sammelt sich auf dem Boden des Schmelzgefäßes an, während ZnS (sowohl das in den Erzen vorhandene als auch das durch Umwandlung entstandene) in dem geschm. Doppelsalz suspendiert bleibt. Das Pb und das Doppelsalz mit dem in ihm suspendierten ZnS werden getrennt abgestochen und angesammelt. Das silberhaltige Pb wird dem Zinkentsilberungsprozeß unterworfen. SCHNABEL (597). — 4. Nach ASHCROFT (*Engl. P.* 13850 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 957; *J. B.* 1895, 837) wird das durch oxydierende Röstung erhaltene Gut mit $FeCl_3$ behandelt, wodurch das ZnO in Lsg. geht, während sich $Fe(OH)_3$ niederschlägt, der ausgelaugte Rückstand auf silberhaltiges Blei verschmolzen, die Lauge elektrolysiert, zuerst zwischen Anoden aus Gußeisen und Kathoden aus Zinkblech, wobei unter B. von $FeCl_2$ sich ein Teil des Zn niederschlägt, dann zwischen Anoden aus Kohle und Kathoden aus Zinkblech, wobei sich Zn fast vollständig niederschlägt und $FeCl_2$ zu $FeCl_3$ regeneriert wird. Das Verf. hat sich nicht bewährt. SCHNABEL (595). [Vgl. a. ds. Handb. IV, 1, 503.] — 5. SIEMENS & HALSKE (*D. R.-P.* 92023 (1896)) rösten chlorierend, laugen mit W. und elektrolysieren die Lsg. ($ZnCl_2$ und teilweise $PbCl_2$) mit unl. Anoden und metallischen Kathoden. Zur Erhaltung einer hinreichenden Menge Cl im Elektrolyten (es darf nicht bis zur vollständigen Zers. der Chloride elektrolysiert werden) wird NaCl zugesetzt. Die abfließende Bäderlauge wird zur Auslaugung frischer Chloride verwendet. — 6. ASHCROFT u. SWINBURNE (*D. R.-P.* 116863 (1898)) chlorieren so, daß S entweicht. Anstatt des Cl kann auch S_2Cl_2 verwendet werden. SCHNABEL (598). — 7. Nach COWPER-COLES (*Engl. P.* 5943 (1898)) wird durch oxydierende Röstung Oxyd und Sulfat gebildet und mit W. oder sauerer nicht gesättigter $ZnSO_4$-Lsg. gelaugt, was durch Elektrolyse befördert werden kann. Die Lsg. wird von Cu in Bottichen, deren Boden mit Kohlenstücken und Fe oder Zn bedeckt sind, und von Zn nach vorhergehender Anreicherung der Lsg. auf 15% bis 20% $ZnSO_4$ zwischen Anoden aus Pb und rotierenden Scheiben-Kathoden elektrolytisch befreit. Der wiederholt ausgewaschene Rückstand wird zur B. von Natriumplumbat mit 20%ig. NaOH behandelt und die Lsg. elektrolysiert. — 8. Nach CLANCY u. MARSLAND (*D. R.-P.* 135181 (1902); *Techn. J. B.* 1902, 214) wird in die mit $PbSO_4$ gemengten Erze im Muffelofen b. Luft

unter Druck eingeblasen. Die so gebildeten Oxyde werden durch H_2SO_4, die aus den Röstgasen erzeugt wird, in Sulfate übergeführt. $PbSO_4$ wird nach dem Ablassen der $ZnSO_4$-Lsg. getrocknet und geschmolzen. — 9. Nach B. MOHR (*Engl. P.* 13169 (1896); *J. Soc. Chem. Ind.* 16, 741; *J. B.* 1897, 914) wird das Zn aus den gerösteten Erzen durch $NaHSO_4$-Lsg. ausgezogen und elektrolytisch unter Rückbildung von $NaHSO_4$ aus Na_2SO_4 gefällt. SCHNABEL (599). — 10. Nach NEUENDORF (*D. R.-P.* 403934 (1898)) werden die Erze mit Polysulfaten (durch Erhitzen von Alkalibisulfat mit H_2SO_4 hergestellt) bei 90° bis 100° geschm. SCHNABEL (599.) — 11. Nach SEUBERT (*D. R.-P.* 195793 (1906)) werden die Schwefelerze in einer Schmelze gel., die aus einem Gemisch mehrerer alkal. Erden (von CaO, gebranntem Dolomit usw.) mit einem oder mehreren Metalloxyden (Oxyden des Fe und des Mn) besteht, und durch reichliche Mengen Fe entschwefelt. Das Zn geht in Dampfform unter Mitnahme einer beträchtlichen Menge Pb fort. Das gegen Ende der Umsetzung zu unterst in der Retorte sich absetzende fl. Pb bildet stark $^2/_3$ des Pb-Gehaltes des Erzes. Wird durch Cu niedergeschlagen, so legiert sich das gesamte Pb mit Cu und muß durch ein besonderes Verf. getrennt werden. Die Anordnung der SEUBERT-PROZESS-Co. (*D. R.-P.* 208403 (1907)) besteht im wesentlichen aus einer länglichen Kammer, die von dem stark erhitzten Fällungsmetall der Länge nach durchflossen wird. — 12. Nach VUIGNER (*D. R.-P.* 203518 (1906)) wird das Pb durch Zn niedergeschlagen. Zn wirkt auf PbS wenig ein, setzt sich aber glatt um bei Zusatz von Flußmitteln, insbesondere Alkali- und Erdalkalihaloiden. Röstet man einen Teil des Erzes ab und vermengt ihn mit Reduktionsmitteln und ungeröstetem Erz, so wird aus dem ZnO Zink gebildet, das im Augenblick des Entstehens mit PbS noch energischer reagiert als fertiges. PbO setzt sich mit PbS unter B. von Pb und von SO_2 um. Edelmetalle legieren sich mit dem Pb. — 13. STANSFIELD u. REYNOLDS (*D. R.-P.* 183470 (1905)) führen das Gemisch von Erz und Kohle einem elektrisch beheizten (als Widerstand dienenden) Bade aus Schlacke oder anderen geeigneten Stoffen zu. Das erschmolzene Pb sinkt auf die Sohle der Schmelzkammer und wird durch die Schlackenschicht an seiner Verflüchtigung gehindert. Der Zinkrauch wird, vom Pb getrennt, in Kondensationskammern gesammelt. — 14. Behandelt man nach ISHERWOOD (*D. R.-P.* 218226 (1907)) die Erze mit $(NH_4)_2SO_4$- oder NH_4Cl-Lsg. von hoher Konz. und einer Temp. über 70°, so werden lediglich die Zn- und Pb-Doppelsalze gebildet. — 15. LIEBIG (*D. R.-R.* 196284 (1904)) röstet zunächst möglichst vollständig, mengt das w. Gut mit so viel Koks wie zur Verschmelzung auf Metall unter B. von CO erforderlich ist, reduziert so, daß alle Eisenoxyde zu Eisenschwamm werden, ZnO, PbO usw. aber unberührt bleiben und verschm. bei Ggw. von Zuschlägen, auch wohl unter Zugabe von Eisenerz, auf Fe, sodaß das geschmolzene Fe die anderen Metalloxyde reduziert. Pb sammelt sich zum Teil unter dem Fe, zum Teil entweicht es dampfförmig mit Zn und wird verdichtet.

c) *Verarbeitung von Bleiglanz oder komplexen Erzen auf schmelzflüssigem und nassem Wege.* — 1. Man trägt PbS in geschm. $PbCl_2$ ein und elektrolysiert. Das frei werdende Cl zerlegt PbS in $PbCl_2$ und Schwefel. J. SWINBURNE (*D. R.-P.* 134734 (1898); *Techn. J. B.* 48, (1902) 215). — 2. Man trägt PbS in geschm. Alkali- oder Erdalkalihalogenide ein und elektrolysiert. Das PbS ruht auf der Bleikathode. C. P. TOWNSEND (*D. R.-P.* 182478 (1906); *Techn. J. B.* 53, (1907) 269). — 3. Die Erze werden durch Röstung in die Oxyde übergeführt und in einer nicht sauren Schmelze aufgelöst. Die Oxyde gehen dabei wahrscheinlich in Chloride oder Oxychloride oder in basische Salze über. S. GANELIN (*D. R.-P.* 124846 (1899); *Techn. J. B.* 47, (1901) 244). [S. a. (3) auf S. 40.] — 4. Die in PbO oder $PbSO_4$ übergeführten Verbb. des Pb werden mit einem Gemisch von Alkalihydroxyden und S oder schwefelhaltigen Verbb. auf 400° bis 500° erhitzt. Die Schmelze besteht zweckmäßig aus 3 T. NaOH und 1 T. $Na_2S_2O_3$ oder 3 T. NaOH und 1 T. Na_2S oder Natriumpolysulfid. Vermutlich bildet sich zunächst PbS, das dann durch das Alkalihydroxyd unter gleichzeitiger B. von Sulfit und Sulfat reduziert wird. Die fremden Metallverbb. werden nicht reduziert. Das Verf. soll ohne weitere Behandlung ein sehr reines Pb liefern. J. ASBECK (*D. R.-P.* 223667 (1909); *Techn. J. B.* 56, (1910) 295). — 5. PbS wird durch h. Lsg.

von $CuCl_2$ oder $FeCl_3$ leicht unter B. von $PbCl_2$ gelöst nach $PbS + 2CuCl_2 = PbCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$ oder $PbS + 2FeCl_3 = PbCl_2 + 2FeCl_2 + S$. A. HÖPFNER (*D. R.-P.* 126396 (1895); *Techn. J. B.* 48, (1902) 212).

d) *Gewinnung aus Weissbleierz und aus Anglesit.* — $PbCO_3$ reduziert sich zu Pb, wenn es mit Kohle oder CO bis zur Reduktionstemp. des PbO (Rotglut) erhitzt wird. Bereits bei 200° verliert $PbCO_3$ sein CO_2. Die Verhüttung von Weißbleierz beruht daher auf einem reduzierenden Schmelzen in Flammöfen oder besser Schachtöfen und einem Verschlacken der Beimengungen. In Flammöfen bilden sich bleireiche Schlacken, die in Schachtöfen verhüttet werden müssen. Es werden nur ganz reine Erze verwendet. — Quarzige Weißbleierze werden mit W. oder HCl behandelt. $PbCl_2$ wird mit sd. W. ausgelaugt und, nachdem es sich beim Erkalten der Lsg. zum größten Teil ausgeschieden hat, mit Zn und wenig W. zerlegt. Der Bleischwamm wird im Schachtofen umgeschmolzen. E. H. LAMPADIUS (*Bayr. Kunst-Gewerbebl.* 1863, 220; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, (1863) 380; *Polyt. C.-B.* 1863, 1031; *Techn. J. B.* 9, (1863) 183). — Anglesit ($PbSO_4$) allein wird durch Röstreaktions- oder Röstreduktionsarbeit verhüttet. Da er selten in großen Mengen vorkommt, wird er in der Regel mit anderen Bleierzen zusammen verschmolzen. Für sich wird er am besten in Flammöfen behandelt unter Zusatz von Kohle, sodaß teilweise PbS entsteht. Dasselbe wird natürlich durch Zusatz von Bleiglanz erreicht. Die Rückstände werden in Schachtöfen verarbeitet. $PbSO_4$ wird auch durch Quarz in Flammöfen in Bleisilikat übergeführt und dieses mit Fe enthaltenden Zuschlägen und CaO in Schachtöfen verschmolzen, oder es wird mit Kohle und Fe in Flammöfen und mit Kohle und Oxyden oder basischen Silikaten des Fe in Schachtöfen behandelt. SCHNEDERMANN bei PERCY (*Die Metall. des Bleis, Braunschweig* 1872, 298) will $PbSO_4$ durch Verschmelzen mit 67% $CaCO_3$, 37% $CaFl_2$ und 12% bis 16% Kohle vollständig zu Pb reduzieren. BALLING (*Die Metallhüttenkunde, Berlin* 1885, 138); SCHNABEL (152).

e) *Gewinnung aus oxydischen Hüttenprodukten.* — Die oxydischen Hüttenprodukte sind: Rückstände von der Röstreaktionsarbeit, Abfälle der Bleiraffination, Bleistein, Schlacke, Ofenbruch, Geschur, Gekrätz, Flugstaub, Glätte, Herd, Abzug, Abstrich.

α) *Die Rückstände der Röstreaktionsarbeit*, die PbO, $PbSO_4$, Bleisilikate, PbS und Beimengungen des Bleiglanzes enthalten, werden nach dem Prinzip der Röstreduktionsarbeit oder dem der Vereinigung mit der Niederschlagsarbeit, am besten in hohen Schachtöfen, zuweilen in niedrigeren sog. „Schlackenherden", verschmolzen. SCHNABEL (553).

β) *Bleistein* von der Röstreduktionsarbeit, dessen Bleigehalt selten über 25% hinausgeht, wird geröstet und, falls er nicht zum Röstgut zugeschlagen wird, mit bleireicher Schlacke von der Erzarbeit in Pilzöfen (Freiberg) oder mit den reichen Schlacken, die beim Abstechen der Schlacke aus den Schlackentöpfen als Schalen (shells) in den letzteren zurückbleiben, in Schachtöfen mit Spurofenzustellung (Denver) verschmolzen. SCHNABEL (514). Der Bleistein der Niederschlagsarbeit, der im Durchschnitt 7% bei 18% Pb enthält, wird geröstet und in Schachtöfen mit Sumpfofenzustellung verschmolzen. SCHNABEL (540).

γ) *Die Schlacken* [vgl. a. unter β)] werden in Laurion in Z-förmigen Rundöfen verarbeitet unter Zusatz derselben Menge von Erzen, Briketts und tonigen Schlämmen, sodaß die Beschickung im Durchschnitt 5½% bis 6% Pb enthält. SCHNABEL (555); BALLING (141).

δ) *Ofenbruch*, der aus rohen und halb geschm. Teilen der Beschickung, sowie aus verflüchtigtem PbS und aus Teilen des Ofenmauerwerks besteht, wird entweder direkt oder nach vorangehender Aufbereitung beim Verschmelzen der Erze zugeschlagen. SCHNABEL (556).

ε) *Geschur und Gekrätz*, das aus unreinen Schlacken und bleihaltigen Massen besteht, die beim Reinigen des Herdes erhalten werden, dient gleichfalls als Zuschlag beim Verschmelzen der Erze. SCHNABEL (556).

ζ) *Flugstaub* besteht hauptsächlich aus $PbSO_4$, PbO, Sulfiden, Metallen, Teilen der Beschickung und des Brennstoffs und — bei Verarbeitung zinkhaltiger Erze — auch aus erheblichen Mengen von ZnO. Er wird gewöhnlich in Thon oder CaO eingebunden, beim Verschmelzen der Erze in Schachtöfen zugeschlagen oder auch beim Verschmelzen der Erze in Flammöfen bei der Röstreaktionsarbeit mit eingebunden; Flugstaub mit hohem Gehalt an Zn nach Behandlung mit verd. H_2SO_4. Flugstaub, der für sich verarbeitet werden soll, wird durch ein Bindemittel (Schieferkläre, Steinkohlenpech) zu Stücken vereinigt oder zu Ziegeln geformt und gepreßt. SCHNABEL (556).

η) *Die Schlicker*, die entstehen, wenn Cu-haltiges Pb durch Einschmelzen entsilbert wird, enthalten Pb, Bleioxyde, Cu und Ag. Sie werden zunächst gesaigert und dienen

dann als Zuschlag zur Schmelz- oder zur Steinarbeit. Selbständig werden sie in Schachtöfen unter Zuschlag von FeS_2 oder PbS auf Werkblei und kupferhaltigen Bleistein verarbeitet. Letzterer wird durch Rösten und Schmelzen in Schachtöfen in Kupferstein übergeführt. SCHNABEL (557).

ϑ) *Glätte* entsteht beim Treibprozeß und ist fast reines PbO mit geringen Mengen von Cu, Ag, Sb, As, Fe usw. Die Gewinnung des Pb (Weichblei) aus der Glätte wird *Glättefrischen* oder *Bleifrischen* oder auch nur *Frischen* genannt. Die Glätte, die beim Abtreiben silberhaltigen reinen Bleis entsteht, dient entweder als Zuschlag beim Verschmelzen silberhaltiger Erze, oder sie wird allein oder zusammen mit Herd [s. unter e)] oder geröstetem silberhaltigen Stein durch ein reduzierendes Schmelzen auf Werkblei verarbeitet. Die Glätte, die beim Abtreiben silberarmen Bleis entsteht, wird entweder in den Handel gebracht oder durch ein reduzierendes Schmelzen auf Handelsblei verarbeitet. Das Frischen geschieht in Herdöfen (ausnahmsweise), Flammöfen und Schachtöfen. Auf manchen Werken werden auch die deutschen Treiböfen (in diesem Falle mit Stichloch) verwendet. C. L. RIVOT (*Handb. theor. prakt. Hüttenkunde*, deutsch von C. HARTMANN, **1860**, II, 377); B. KERL (*Handbuch metall. Hüttenkunde*, **1863**, II, 250); BALLING (139); SCHNABEL (558).

ι) *Der mit Blei imprägnierte Herd* wird meist in Stücke zerschlagen und beim Schlackenschmelzen zugesetzt. SCHNABEL (561); BALLING (140); KERL (271).

$\varkappa$) *Abzug* ist die dunkle Kruste, welche sich beim Einschmelzen von sehr unreinem Werkblei im Treibofen auf der Oberfläche des Metallbades, noch ehe das Gebläse angelassen wird, ausscheidet. Die Abzugkruste enthält die mechanisch vom Pb eingeschlossenen Verunreinigungen, besonders Stein, Schlacke, dann Cu, Werkblei, PbO und Oxyde der leicht oxydierbaren Metalle. Sie wird, wenn sie sich in beträchtlicher Menge bildet, vom Metallbade abgezogen, daher ihr Name. Man setzt sie als Ag-, Pb-, Cu-Verschlag bei Erzschmelzen und bei der Steinarbeit zu. Der Abzug kann bei genügender Menge für sich allein unter Zuschlag von FeS_2 auf Werkblei („*Abzugswerke*“) und auf Stein verschmolzen werden. Der Stein wird auf Cu, Ag und Pb verarbeitet. SCHNABEL (561); BALLING (145); KERL (266).

λ) Der *Abstrich*, die schwarze Glätte, die aus der bei reineren Werkbleien spärlicher gebildeten Kruste unter Anlassen des Gebläses erhalten wird, enthält hauptsächlich diejenigen Bestandteile des Werkbleis, die eine große Verwandtschaft zum O haben, wie Sb, As, Fe, Zn. Er wird zunächst durch Saigerung (Abstrichsaigern, Abstrichverblasen) vom mechanisch eingeschlossenen Werkblei geschieden, durch Reduktion eines Teils des PbO an Sb angereichert und dann durch ein reduzierendes Schmelzen (Abstrichfrischen) auf *Hartblei* oder *Antimonblei* verarbeitet. Zuweilen geschieht dies nur mit dem an Sb reichsten Abstrich aus der Mitte der Abstrichperiode, während der schwarze, an Ag und Cu reiche vom Anfang und der an Sb arme vom Ende der Periode in die Schmelzarbeit zurückgehen. Das Absaigern geschieht in Flammöfen mit Gestübbesohle, in Bleiraffinieröfen und auch in Treiböfen mit Gestübbesohle. Das Abstrichfrischen erfolgt meist in Schachtöfen mit Schlacken von der eigenen Arbeit und Schlacken vom Erz- oder Steinschmelzen. Durch das reduzierende Schmelzen wird das Bleiantimonat zu Antimonblei reduziert und von dem überschüssigen Pb aufgenommen. Das Hartblei, dessen Gehalt an Sb gewöhnlich zwischen 10% und 20%, in seltenen Fällen 40% beträgt, wird oft noch durch Einschmelzen in Kesseln und Behandlung mit Wasserdampf oder durch Polen gereinigt. — Außer dem gesaigerten Abstrich werden auch auf Hartblei verarbeitet: silberfreier Abstrich vom Raffinieren des entsilberten Werkbleis, Schlicker vom Muldenblei, das durch Vertreiben des Werkbleis aus der Steinarbeit erhalten wird, Abstrich vom Hartblei aus dem Stechherd und Schlicker (erhalten beim Reinigen des Hartbleis in Kesseln). [Ueber Zusammensetzung des raffinierten Hartbleis s. „Arten des Bleis“ (S. 48)]. Aus den Schlickern von der Hartblei-Raffination werden im Blei-Raffinierofen 72.5% Hartblei mit 13.2% Sb, 2.8 As und 0.1 Sn ausgesaigert. Die zinnhaltigen Rückstände von der Saigerung (*Saigerdörner, Abzüge*) werden beim Verfrischen des Zinnabstrichs zugeschlagen. Die bleireichen Schlacken vom Verfrischen des Abstrichs werden für sich in Schachtöfen auf *Schlackenhartblei* verschmolzen, das durch Einschmelzen in gußeisernen Kesseln und Polen gereinigt wird. Die Schlacken vom ersten Verschmelzen werden unter Zuschlag von 10% CaO in Schachtöfen auf „*Schlackenwerkblei*“ und absetzbare Schlacken mit 2.5% Sb verschmolzen. — Die Nebenprodukte von der Hartblei-Raffination sind: Kupferhaltige Schlicker, Saigerdörner, Abzüge, Abstrich, zinkhaltige Oxyde (sogen. arme Oxyde) und Bleidreck. Die Schlicker, Saigerdörner und Abzüge werden bei den Erz- und Steinarbeiten zugesetzt oder für sich mit FeS_2 auf Stein und Werkblei verschmolzen. Silberhaltige Schlicker werden vor dem Schmelzen noch gesaigert. Abstrich und alle Sb enthaltenden Nebenprodukte von

der Raffination werden auf Hartblei verarbeitet [s. unter „Abstrichfrischen"]. Die zinkhaltigen Oxyde werden beim Schmelzen silberarmer Erze zugesetzt oder für sich mit basischen Fe-Schlacken, bzw. unter Zusatz silberarmer Glätte auf Handelsblei verfrischt. Bestehen sie aus einem pulverförmigen Gemenge von ZnO, PbO und Bleikörnern, wie man es beim Entzinken zinkhaltigen Bleis durch Wasserdampf erhält, so wird vor dem Verfrischen möglichst viel ZnO aus ihnen ausgewaschen. Dieses ist stets mit einer größeren Menge PbO gemengt und wird als Farbe verwendet. Der Bleidreck wird beim Erzschmelzen oder Verschmelzen silberarmer Oxyde oder beim Verfrischen silberarmer Glätte zugeschlagen. KERL (266); SCHNABEL (562); BALLING (175).

B². *Raffinieren des Werkbleis.* — Das aus den Erzen und durch Glättefrischen dargestellte Pb ist nie rein; es enthält häufig neben Ag kleine Mengen Cu, Fe, Zn, Sb, As, seltener Sn, Bi, Ni, Co und S. Diese Verunreinigungen machen das Pb spröde und für eine weitere Verarbeitung in den Gewerben untauglich. Das Pb muß daher gereinigt werden. Dazu dienen a) die gewöhnlichen Methoden: α) Abschäumen, β) Saigern, γ) Polen, δ) teilweises Abtreiben, ε) Schmelzen mit oxydierenden Substanzen, ζ) Schmelzen mit Na_2CO_3, NaCl, $PbCl_2$, $PbSO_4$, η) Pattinsonieren, ϑ) Zusammenschmelzen mit Zn und darauf folgendes Reinigen durch Wasserdampf (Parkesieren), und b) die Elektrolyse. BALLING (148).

a) *Gewöhnliche Methoden.* α) *Abschäumen.* Das in den Stechherd abgelassene Pb wird von der auf seiner Oberfläche sich bildenden Cu und Sb enthaltenden Haut (*Bleidreck*) wiederholt befreit, und zwar mit einer Kratze oder mit zwei Holzbrettchen. Man rührt auch feuchte Steinkohlen- oder Holzkohlenlösche in das Pb ein, wodurch die mechanischen Beimengungen an die Oberfläche gelangen, und durch Vergrößerung der Berührungsflächen die Oxydation der fremden Stoffe befördert wird. Das Abschäumen gelingt nur bei reineren Pb-Sorten mit geringem Cu-Gehalt. B. KERL (277); BALLING (149).

β) Das *Saigern* bezweckt hauptsächlich die Entkupferung. Aus Flammöfen mit geneigter Herdsohle fließt das Pb in einen Tiegel ab, während die Beimengungen (Cu, Ni, Fe) in Form einer streng flüssigen Bleilegierung (*Saigerdörner*) auf dem Herde zurückbleiben. Zuweilen ist das Saigern eine Vorbereitung für den Pattinsonprozeß. In Freiberg werden vom Cu-Gehalt des Bleis, der 0.940 % beträgt, 85% bis 95 % in die Saigerdörner übergeführt. In Přibram fallen 6 % Saigerdörner. Vom Cu-Gehalt des Bleis, der 0.03 % bis 0.10 % beträgt, werden 80 % bis 90 % in die Saigerdörner übergeführt. Der Prozeß des Saigerns ist zwar einfach, aber mit größeren Metallverlusten verknüpft. BALLING (150); KERL (278).

γ) Das *Polen* besteht in einem Durchrühren des geschm. Bleis mit frischen Holzstangen. Das Pb wird durch die aus dem saftreichen Holze sich entwickelnden Gase in eine stark sprudelnde Bewegung versetzt und bietet der atmosphärischen Luft beständig neue Oberflächen dar. Die oxydierten Verunreinigungen werden an die Oberfläche gehoben und entweder abgezogen oder mit durchlöcherten Kellen abgehoben. Durch den O der Luft wird hierbei zumeist das Sb und Cu, durch den durch das Bad steigenden Wasserdampf das Zn und Fe oxydiert und abgeschieden. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 63); KERL (*a. a. O.*, 278; *Oberharzer Hüttenprozesse*, 1860, 624); BALLING (150).

δ) *Das teilweise Abtreiben* geschieht mit Windzuführung, wenn das Pb sehr unrein ist, namentlich viel Sb enthält. Verwendet werden Flammöfen, häufig auch Treibherde oder besondere Raffinieröfen. Das Abtreiben ohne Windzuführung wird in Flammöfen mit geneigter innen ausgemauerter Pfanne vorgenommen. In beiden Fällen wird die Arbeit so lange fortgesetzt, bis als Abzug reine gelbe Glätte erfolgt. BALLING (151).

ε) *Schmelzen mit oxydierenden Substanzen* wird jetzt kaum noch angewendet. BAKER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, (1861) 440; 21, (1862) 40; *Polyt. C.-B.* 1861, 823) [auch bei KERL (*a. a. O.*, 285)] empfiehlt das Einrühren von KNO_3, $NaNO_3$ oder $KHSO_4$ bei einer den Schmp. des Pb übersteigenden Temp. Die gebildete Krätze wird so oft beseitigt, wie die Oberfläche des Pb in Regenbogenfarben spielt. PONTIFEX u. GLASSFORD (*Polyt.

C.-B. **1855**, 618) [auch bei KERL (285)] empfehlen eine Mischung aus 3 T. $NaNO_3$, 4 T. Na_2CO_3 und 4 T. CaO. Verwendet werden Flammöfen mit gußeiserner Herdpfanne. BALLING (154).

ζ) *Schmelzen mit* Na_2CO_3, *NaCl*, $PbCl_2$, $PbSO_4$ fand früher Anwendung bei Pb, das durch den Parkerprozeß mit Zn verunreinigt war. Benutzt wurden sehr flache gußeiserne Kessel. BALLING (154).

η) Das *Pattinsonieren* ist ein Kristallisationsprozeß. Geschm. silberhaltiges Pb scheidet beim langsamen Abkühlen Kristalle aus, die ärmer an Ag sind als das ursprüngliche Werkblei. Man schöpft die Kristalle ab und wiederholt das Verf. mehrmals. Auf diese Weise kann nach und nach das Pb so weit (bis auf einige Zehntausendstel Prozent) vom Ag befreit werden, daß eine Gewinnung des Ag sich nicht mehr lohnt. BALLING (154). Durch das wiederholte Einschmelzen der Kristalle in gußeisernen Kesseln werden, weil das Bad unter Rotglut bleibt, Cu, Ni, Co zum großen Teil mit dem silberarmen Pb ausgeschieden, während Bi zusammen mit Ag sich im Werkblei konzentriert. Sind Cu, Ni und Co daher in größerer Menge vorhanden, so muß ein Raffinieren und bei größerem Gehalte an Cu auch ein Saigern des Pb vorausgehen. SCHNABEL (570). Man arbeitet hauptsächlich nach dem *Drittel-* und nach dem *Achtelsystem.* Das Drittel(Achtel)system scheidet $^2/_3$ ($^7/_8$) vom Vol. des eingeschm. Pb als Kristalle aus und läßt $^1/_3$ ($^1/_8$) als Mutterlauge zurück. Beim Drittel(Achtel)system wächst der Gehalt der Mutterlauge an Ag ungefähr um das Doppelte (Dreifache), während die Kristalle nahezu den halben (drittel) Gehalt des eingeschmolzenen Werkbleis an Ag besitzen. Das Drittelsystem wird daher bei Ag-reicheren, das Achtelsystem bei Ag-ärmeren Werkbleien angewendet. Aermere Werkbleie werden an einigen Orten auch nach dem Drittelsystem mit Zwischenkristallisation (*Neuntelsystem*) entsilbert. Die nach dem Drittelsystem erhaltene Lauge wird sofort wieder in gleicher Art weiter behandelt, wodurch man schließlich $^1/_9$ der ganzen in Arbeit genommenen Pb-Menge als sehr reiche Lauge, $^2/_9$ davon als Zwischenkristalle und $^2/_3 = ^6/_9$ ärmere Kristalle erhält. Die schließlich bleibende Mutterlauge enthält dann den vierfachen Ag-Gehalt des verarbeiteten Werkbleis, während die Zwischenkristalle nahezu den gleichen Ag-Gehalt besitzen wie das Werkblei. Mit dem Neuntelsystem gelangt man schneller zu einem verhältnismäßig Ag-reichen Blei. BALLING (285); SCHNABEL (656).

ϑ) *Das Zusammenschmelzen mit Zink* (*Parkesieren*) wirkt dadurch, daß Zn sich mit dem Ag legiert und beim Erkalten der Schmelze mit dem gesamten Ag als schaumige Kruste an die Oberfläche des Bades tritt. Mit Ag werden Au und Cu entfernt. Sb und As, sowie etwa $^1/_2$ Zn werden beseitigt nach Verf. ζ) oder am einfachsten nach der Methode von CORDURIÉ durch Einleiten von Wasserdampf in das bis zur Kirschrotglut erhitzte Bleibad. Zuerst entfernt man Zn bei Luftabschluß, dann die übrigen Metalle bei Luftzutritt. Es werden Gemenge von ZnO und PbO mit 85 % PbO erhalten.

b) *Reinigung durch Elektrolyse.* — BECQUEREL (*Compt. rend.* 38, (1854) 26; *Traité d'El. et de Magnétisme* **1855**, II, 276), dessen Verss. bis 1835 zurückgehen, röstet die Erze und nimmt mit NaCl auf. Aus der AgCl und $PbSO_4$ enthaltende Lsg. wird mit schwachem Strom [niedriger Spannung] Ag, dann mit stärkerem Pb elektrolytisch abgeschieden. [Ueber die Ausführung des Verf. s. a. *Dingl.* **192**, (1869) 471.] Meist wird das Werkblei zur Anode gemacht. KEITH (*Eng. Min. J.* **26**, (1878) 26), der den bei möglichst niedriger Temp. gegossenen und in dicht anschließende Beutel aus grobem Musselin eingehüllten Anoden Kathoden aus dünnen Messingplatten, die in Form konzentrischer Zylinder aufgerollt werden, gegenüberstellt, nimmt als Elektrolyt eine Lsg. von $PbSO_4$ in wss. $Na_2C_2H_3O_2$. Sie bewährt sich nach C. BLAS u. E. MIEST (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **42**, (1883) 366) [s. a. C. BALLING (160)] vorzüglich deshalb, weil die meisten Metalle darin unl. sind, und die Metalle, die stärker positiv sind als das Pb, darin gelöst bleiben oder als Oxyde ausfallen. Ueber die Mängel des Verf. vgl. BORCHERS (*Elektromet.*, 3. Aufl., *Leipzig* **1903**, 476) und HAMPE (*Z. B. H. Sal.* **30**, (1882) 81). D. TOMMASI (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1476; *Z. Elektrochem.* **3**, (1896) 92, 310, 341) schlägt unter Verwendung einer mit Zusätzen versehenen Bleiacetat-Lsg. als Elektrolyt das Pb auf rotierenden Metallscheiben (z. B. aus Aluminiumbronze) nieder und befördert es nach ständigem Abschaben sofort in eine Presse. [Vgl. a. SNOWDON (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **9**, (1906) 221).] Den Hauptübelstand der älteren Verff., [über solche vgl. außer der sonst angegebenen Literatur, WATT u. PHILIP (*Electroplating and Electrorefining*, *New York u. London* **1902**)]

die schwammige Beschaffenheit des kathodisch abgeschiedenen Pb, beseitigt A. G. Betts (*Am. P.* 679357 (1901), 679824 (1901)) durch Verwendung einer sauren Lsg. von $PbSiFl_6$ (z. B. mit 6 % Pb und 11 % freier H_2SiFl_6), die B. von Bleikristallen besonders (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 8, (1905) 83) durch Zusatz von wenig Leim oder Gelatine (0.01 %) zum Bade. [Vgl. Haber (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 23, 390); Senn (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 229); Pietrusky (*Oesterr. Chem. Ztg.* 7, (1904) 231).] H_2SiFl_6 kann nach Betts (*D. R.-P.* 198288 (1908) auch durch Aethylsulfo-, Benzolmono- und -disulfo-, Methyl- und Aethylschwefel-, besonders aber durch Borfluorwasserstoffsäure ersetzt werden. Als Zusätze eignen sich außer Gelatine auch Pyrogallol, Resorcin, Saligenin, Phenole, Ameisensäure usw. Zellenspannung etwa 0.2 Volt. Als Stromdichte werden von Betts 107 Amp./qm als normal empfohlen, jedoch wird nach Haber (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 39) oft auf 92 Amp. zurückgegangen. Zum Niederschlagen von etwas mehr als 1 t werden etwa 260000 Ampèrestunden gebraucht. Vorteile des Verf.: Fast alle Verunreinigungen des Werkbleis bleiben als ein mehr oder weniger fest haftender Ueberzug an der Anode, und nur Zn, Fe, Ni, Co gehen in Lsg., sodaß der Elektrolyt nur in langen Zwischenräumen gereinigt zu werden braucht. Das Elektrolyt-Pb ist viel reiner als das auf feuerfl. Wege raffinierte und enthält nur Spuren von Bi, falls solches zugegen war. Auch sind die Ag-Verluste lange nicht so groß wie beim alten Raffinations-Verf. [Ueber die Reinheit des Elektrolyt-Pb s. Kapitel V. (unten).] Der Anodenschlamm, der gegen 8000 Unzen Au und Ag in 1 t enthält, wird nach Verff. weiter verarbeitet, über die T. Ulke (*Eng. Min. J.* 74, (1902) 475) und Betts (*Metall.* 6, (1909) 234) Einzelheiten bringen. Näheres über das Raffinations-Verf. siehe bei Betts (*Lead refining by Electrolysis, New-York* 1908, deutsch von V. Engelhardt, *Halle a. S.* 1909); Neuburger (*Handb. prakt. Elektrometall., München* 1907, 305); E. Kraynik (*Glückauf* 45, (1909) 1004); über Abänderungen bei R. L. Whitehead (*Metall.* 2, (1905) 163); Neuburger (*a. a. O.*, 308). — Nach Siemens u. Halske (*D. R.-P.* 223688 (1909); *Techn. J. B.* 56, (1910) 296; *C.-B.* 1910, II, 526) wird als Elektrolyt eine Lsg. von $Pb(ClO_4)_2$ verwendet, die gleichzeitig freie $HClO_4$ enthält. Sie hat vor H_2SiFl_6 den Vorzug der Beständigkeit. B. von Kristallen an der Kathode wird, wie vorher, durch Zusatz organischer Kolloide (Gelatine, Pflanzenschleim) verhindert. Nach C. F. Mathers (*Met. Chem. Engng.* 12, 351; *Techn. J. B.* 56. (1910) 291; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 17, (1910) 261; *Elektrochem. Z.* 17, (1911) 286) besteht der Elektrolyt aus 5 % Pb, 2 % bis 5 % Ueberchlorsäure und 0.05 % Pepton. Es werden 2 bis 3 Amp./qdm. verwendet. Vorzüge: $Pb(ClO_3)_2$ ist ll. Die kathodischen Abscheidungen sind weich, dicht, nicht baumartig. Sie und die anodische Korrosion sind fast theoretisch. Die Bäder leiten sehr gut und verändern sich beim Plattieren und Raffinieren nicht. F. C. Mathers (*Indiana Univ. Studies* 8, (1910) 30; *Chem. Ztg.* 35, (1911) *Rep.* 552). — Legierungen aus Pb und Bi hat Borchers (*Elektromet.*, 2. Aufl., *Leipzig* 1896, 322) unter Verwendung eines geschm. Elektrolyten aus $PbCl_2$ und Bleioxychlorid raffiniert. Ashcroft (*Electrochem. Ind.* 4, (1906) 357) will die geschm. Bleilegierung als Anode schalten und über ihr eine Metallkathode sehr schnell drehen, an der das niedergeschlagene Pb durch die Wrkg. eines magnetischen Feldes zurückgehalten wird.

V. Arten des Bleis und Nebenprodukte der Gewinnung. A. *Handelsmarken des Bleis.* — Pb kommt als Elektrolytblei, raffiniertes Blei, pattinsoniertes, parkesiertes Pb, Kristallisationsblei, Werkblei, Hartblei, Weichblei, Frischblei, Steinblei, Krätzblei usw. mit mehr oder weniger großen Mengen von Cu, Sb, As, Zn, Fe und Ag in den Handel. Die raffinierten und pattinsonierten Bleie sind die reinsten, die Krätz- und Steinbleie die unreineren Sorten. Nach Reich und nach Streng (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, (1860) 125; 22, (1861) 30) nimmt Pb höchstens 1.5 % Zn und 0.07 % Fe auf, dagegen um so mehr Cu, je höher die Temp. ist. B. Kerl (*Handb. metall. Hüttenkunde*, 1861, I, 693).

a) *Elektrolytblei.* — Nach Keith: 99.99297 % Pb, 0.00305 Bi, 0.00060 Cu, 0.00099 Sb, 0.00041 Fe, 0.00198 Zn. Hampe (*Z. B. H. Sal.* 30, 81; *Techn. J. B.* 28, (1882) 156). Nach Betts: 0.0003 bis 0.0020 % Cu, 0.0008 As, 0.0005 bis 0.0066 Sb, 0.0003 bis 0.0046 Fe, 0.0035 bis 0.0049 Sn, 0.14 bis 0.47 Unzen Ag in 1 t. K. Pietrusky (*Oesterr. Chem. Ztg.* 7, 32; *C.-B.* 1904, I, 842). — Das nach Siemens u. Halske ist 99.98 %ig. C. F. Mathers (*Metall. Chem. Engng.* 12, 351; *Techn. J. B.* 56, (1910) 297).

b) *Raffiniertes Blei.* — Von Lautenthal: 99.97400% Pb, 0.01410 Bi, 0.00069 Cu, 0.00519 Sb, 0.00382 Fe, 0.00116 Zn, 0.00050 Ag, 0.00051 Ni, Spur Cd. — Von Altenau: 99.95786% Pb, 0.02559 Bi, 0.00181 Cu, 0.01098 Sb, 0.00117 Fe, 0.00067 Zn, 0.00057 Ag, 0.00135 Ni, Spur Cd. X. [unbenannter Autor] (*Z. B. H. Sal.* **18**, 195; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **37**, 248; *Techn. J. B.* **24**, (1878) 279). — Eschweiler doppelt raffiniertes Pb: 99.907% Pb, 0.053 Sb, 0.026 Cu, 0.003 Fe, 0.011 Zn, GIEBEL u. HEINTZ (*Z. ges. Naturw.* **12**, 10; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, (1859) 67; *Techn. J. B.* **5**, (1859) 127); 99.9406% Pb, 0.0044 Ag, 0.0501 Cu, 0.0020 Bi, 0.0031 Sb, 0.0008 Eisen. R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **8**, 148; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **28**, 330; *Techn. J. B.* **15**, (1869) 143). — Stollberger doppelt raffiniertes Blei: 99.952% Pb, 0.007 Sb, 0.026 Cu, 0.006 Fe, 0.009 Zn. GIEBEL u. HEINTZ. — Bestes englisches Blei: 99.980% Pb, 0.015 Sb, Spur Cu, 0.008 Fe, 0.004 Zn. GIEBEL u. HEINTZ. — Villacher Blei: 99.966% Pb, 0.026 Sb, Spur Cu, 0.003 Fe, 0.004 Zn. GIEBEL u. HEINTZ. — Blei von Herbst & Co. in Call, Eifel, 1867: 99.9874% Pb, 0.0051 Cu, 0.0045 Sb, 0.0520 Fe, 0.0010 Ni + Co, Spuren Mangan. — Von Real Comp. Asturiana de minas Renteria, rafinado superior, 1868: 99.98597% Pb, 0.00040 Ag, 0.00057 Cu, 0.01041 Bi, 0.00133 Sb, Spuren As, 0.00124 Fe, Spuren Ni + Co, 0.00008 Zn. — Von Fadé & Co. in Braubach, 1869: 99.96104% Pb, 0.00385 Ag, 0.00190 Cu, 0.00553 Bi, 0.02639 Sb, Spuren As, 0.00129 Fe, Spuren Zn. — Von Pirath u. Jung, Commern, Selektblei, 1869: 99.98329% Pb, 0.00275 Ag, 0.00268 Cu, 0.00083 Cd, 0.00924 Sb, Spuren As, 0.00121 Fe. — Vom Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, 1869: 99.9974% Pb, 0.00243 Cu, 0.00118 Sb, Spuren As, 0.00090 Fe, 0.00075 Ni. FRESENIUS. — Von Přibram, D. 11.357: 0.083 Cu, 0.014 Ag, geringe Spuren S, Sb und Fe. — Von Joachimsthal, D. 11.322: 0.078% Cu, 0.047 Ag, 0.240 Bi, geringe Spur S, 0.096 Sb. — Von Nagybanya, D. 11.329: 0.082% Cu, 0.036 Ag, Spur S, Spur Sb. — Von Schemnitz, D. 11.343: 0.055% Cu, 0.002 Ag, 0.285 Sb. — Von Kremnitz, gewalzt, D. 11.362, umgeschmolzen, D. 11.319: 0.072 Cu, 0.002 Ag, 0.205 Sb. — Von Neusohl, D. 11.332: 0.075 Cu, 0.017 Sb, 0.007 Ag, Spur S; 0.090 Cu, geringe Spur Ag, 0.166 Sb, Spur Fe. v. LILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, 371; *Techn. J. B.* **13**, (1867) 148). — Aus dem Werkblei von Mechernich (Magdalenenhütte): 0.00050 und 0.00040% Ag, 0.00123 und 0.00093 Cu, 0.00194 und 0.00208 Sb, 0.00102 und 0.00082 Fe, 0.00080 und 0.00040 Zn, Summe 0.00549 und 0.00463. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, (1875) 129; *Techn. J.* **21**, (1876) 231); HUPERTZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **25**, (1886) 433; *Techn. J. B.* **33**, (1887) 399). — Aus dem Krätzblei von Mechernich (Magdalenenhütte): 0.00050 Ag, 0.00180 Cu, 0.00306 Sb, 0.00110 Fe, 0.00060 Zn, Summe: 0.00634. H. JÄGER.

c) *Pattinsoniertes Blei.* — Von Altenau (gehört zu den besten Pb-Sorten des Handels) 99.935% Pb, 0.017 Sb, 0.026 Cu, 0.009 Zn, 0.013 Fe. GIEBEL u. HEINTZ (1859). 99.957% Pb, 0.021 Sb, 0.016 Cu. 0.006 Fe, Spur Zink. A. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 348; *Techn. J. B.* **7**, (1861) 135). — Erhalten durch Frischen von Glätte des Reichbleis und abermaliges Pattinsonieren des erhaltenen Werkbleis: 99.931% Pb, 0.022 Sb, 0.026 Cu, 0.015 Fe, 0.006 Zn, Summe 100 000. HAHN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* **10**, (1864) 134). — Von Lautenthal: 0.00096 Cu, 0.00300 Fe, 0.00420 Zn. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **23**, 88; *Techn. J. B.* **10**, (1864) 134). — Von Villach 99.975% Pb, 0.012 Sb, 0.007 Cu, 0.006 Fe, Spuren Zn, Summe 100 000. A. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 348; *Techn. J. B.* **7**, (1861) 135). — Von Przibram: 0.00085 Ag, 0.00095 Cu, 0.00079 Sb, Spur As, 0.00343 Fe, 0.00116 Zn, 0.00006 Ni. Die Analysen [vgl. Frischblei von Przibram] ergeben, daß beim Pattinsonieren am meisten das Cu aus dem Kaufblei beseitigt wird. Dann folgen in abnehmendem Maße As, Ni, Ag und Sb, während Zn und Fe eine kleine Anreicherung zeigen. Ferner folgt, daß das Pattinsonblei zu den weichsten Reichbleien gehört; namentlich sind der Cu- und Sb-Gehalt äußerst gering. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **33**, (1874) 413; *Techn. J. B.* **21**, (1875) 233).

d) *Parkesiertes Blei.* — Von Przibram (aus Przibramer reichen Erzen in Tarnowitz mittels der Flammofenarbeit und nachfolgender Entsilberung durch Zn gewonnenes Kaufblei): 0.00033% Ag, 0.00014 Cu, 0.00038 Sb, Spur As, 0.00096 Bi, 0.00791 Fe, 0.00032 Zn, Spur Ni. Die Analyse bestätigt die auch sonst bekannte Tatsache, daß durch Zn das Werkblei ausgezeichnet gut entkupfert und entsilbert, sowie das Armblei durch Wasserdampf gut entzinkt wird. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, (1867) 419).

e) *Kristallisationsblei.* — S. unter Abschnitt C. [S. 55].

f) *Werkblei.* — Vom Oberharz: 98.87% Pb, 0.05 Cu, 0.50 Sb, 0.16 Zn. Oder 98.89% Pb, 0.05 Cu, 0.12 Fe, 0.33 Sb, Spur Zn. KUHLEMANN. FRANKE u. KUHLEMANN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, 201; *Techn. J. B.* **3**, (1857) 79). 89.12% Pb, 0.25 Ag, 0.76 Cu, 9.74 Sb, 0.14 mechanische Beimengung. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **23**, (1864) 134). — Rohes von Clausthal: 98.9294% Pb, 0.1862 Cu, 0.7203 Sb, 0.0064 As, 0.0048 Bi, 0.1412 Ag, 0.0064 Fe, 0.0028 Zn, 0.0023 Ni, 0.00016 Co, Spur Cd. — Entschlickertes von Clausthal: 99.0239% Pb, 0.1096 Cu, 0.7066 Sb, 0.0053 As, 0.0050 Bi, 0.1420 Ag, 0.0042 Fe, 0.0017 Zn, 0.0017 Ni, Spur Co. Rohes von

Lautenthal: 98.9648 % Pb, 0.2838 Cu, 0.5743 Sb, 0.0074 As, 0.0082 Bi, 0.1431 Ag, 0.0089 Fe, 0.0024 Zn, 0.0068 Ni, 0.00035 Co, Spur Cd. Oder: 99.1883 % Pb, 0.0907 Cu, 0.5554 Sb, 0.0032 As, 0.0083 Bi, 0.1440 Ag, 0.0048 Fe, 0.0015 Zn, 0.0038 Ni, Spuren Co. — Von Altenau: 98.8378 % Pb, 0.2399 Cu, 0.7685 Sb, 0.0009 As, 0.0039 Bi, 0.1400 Ag, 0.0035 Fe, 0.0025 Zn, 0.0028 Ni, 0.00019 Co, Spur Cd. W. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* **18**, (1870) 195; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **30**, 144, 145; *Techn. J. B.* **17**, (1871) 189). — Von Mechernich (Magdalenenhütte): 0.0260 % Ag, 0.1136 Cu, 0.0801 Sb, 0.0022 Fe, 0.0028 Ni, Summe 0.2243. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, (1875) 129; *Techn. J. B.* **21**, (1876) 231). — Von Freiberg: 0.544 % Ag, 0.940 Cu, 0.066 Bi, 0.449 As, 0.820 Sb, 0.210 Sn, 0.055 Ni + Co, 0.027 Fe, 0.022 Zn, 0.209 S. — Von gewöhnlicher Erzarbeit der Muldner Hütten: 0.470 % Ag, 0.225 Cu, 0.019 Bi, 1.354 Sn, 1.826 As, 0.958 Sb, 0.007 Fe, 0.002 Zn, 0.051 S. — Von Schlackenarbeit der Muldner Hütten: 0.430 % Ag, 0.121 Cu, 0.022 Bi, 0.002 Cd, 0.078 Sn, 0.134 As, 0.480 Sb, 0.008 Zn, 0.015 S. — Von Erzarbeit der Halsbrückner Hütte: 0.830 % Ag, 0.328 Cu, 0.047 Bi, 0.650 Sn, 0.540 As, 0.976 Sb, 0.010 Ni + Co. — Von Schlackenarbeit der Halsbrückner Hütte: 0.516 % Ag, 0.699 Cu, 0.032 Bi, 0.003 Cd, 0.871 Sn, 0.388 As, 0.358 Sb, 0.011 Ni + Co. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* **1882**; *Techn. J. B.* **28**, (1882) 156). — Von Bleiberg in Kärnthen: 99.3003 % Pb, 0.0086 Cu, 0.0040 Bi, 0.0025 Sb usw., 0.0005 As, 0.0028 Fe, 0.6865 Zn. Mit Ausnahme des großen Zn-Gehaltes hat dieses Pb im rohen Zustande nicht mehr fremde Metalle als am besten raffinierte Harzer und rheinländische Pb-Sorten. S. MITTEREGGER (*Z. Berg- hüttenm. Ver. Kärnthen* **1871**, Nr. 7; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **30**, 292; *Techn. J. B.* **17**, (1871) 189). — Werkblei von der ersten Entsilberung der K. Ung. Hütte in Oláhposbanya: 0.050 % Bi, 0.088 Cu, 0.207 Sb, 0.003 Fe, 0.177 Ag, Spur As. Von der zweiten Entsilberung: 0.019 % Bi, 0.783 Cu, 0.010 Sb, 0.002 Fe, 0.100 Ag, Spuren Au. Von der Reichverbleiung: 0.010 % Bi, 0.503 Cu, 1.878 Sb, 0.014 Fe, 0.376 Ag, 0.0437 Au. SCHNEIDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **36**, 81; *Techn. J. B.* **23**, (1877) 182). — Raffiniertes Werkblei von Przibram, D. 11.365: 0.00096 % Cu, 0.00161 Bi, 0.00190 Ag, 0.00079 Fe, 0.00100 Zn, 0.00277 Sb, 99.9909 Pb, Summe 100.000. E. PRIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **28**, 41; *Techn. J. B.* **26**, (1880) 191). — Von der Hütte San Jacinto in Spanien: 98.16 % Pb, 1.06 Sb, 0.11 As, 0.33 Cu, 0.10 Fe, 0.242 Ag. F. MOLDENHAUER (*Schweiz. polyt. Z.* **1863**, 118; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, 89; *Techn. J. B.* **9**, (1863) 184). — Von Laurion: 0.0450 % bis 0.0533 % Ag, 0.00009 bis 0.00014 Au, 0.40 bis 0.75 Cu, 0.02 bis 0.057 Ni, 0.02 bis 0.06 Fe, 1.00 bis 2.27 As, 0.70 bis 1.50 Sb, 0.02 bis 0.05 S. E. DIETZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, 263; *Techn. J. B.* **32**, (1886) 173). — Von Leadville, Col.: a) Von den La Plata-Werken: 0.6112445 % Ag, 0.0000888 Au, 0.0479100 Cu, geringe Spur Sn, geringe Spur Bi, 0.0391365 As, 0.2138940 Sb, 0.0063000 Fe, 0.0016052 Zn. b) Von neun verschiedenen Werken (Mischung gleicher Teile): 0.793417 % Ag, 0.000891 Au, 0.071450 Cu, 0.000897 Sn, 0.011791 Bi, 0.219528 As, 0.347881 Sb, 0.012600 Fe, 0.000232 Zn, 0.048934 Schwefel. L. F. EMMONS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, 57, 82; *Techn. J. B.* **32**, (1886) 181).

g) *Hartblei.* — Hartblei, welches oft viel Sb und As, etwas Cu und Fe, bisweilen auch Ag und S enthält, ist hart und klingend, mit glänzendem silberweißen Bruche und besitzt körniges Gefüge. B. KERL (*Handb. metall. Hüttenkunde*, **1861**, I, 720). Hartblei von Clausthal: 85.34 % Pb, 14.06 Sb, 0.10 Zn + Fe, 0.50 Cu = 100.000 %, STRENG u. OVERBECK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **16**, 203; *Techn. J. B.* **3**, (1857) 79); 77.36 % Pb, 22.75 Sb, 86.34 Pb, 12.98 Sb, 0.68 Kupfer. A. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 348; *Techn. J. B.* **7**, (1861) 135). — Von Altenau 81.01 % Pb, 17.00 Sb, 0.22 Zn + Fe, 0.13 Cu, Summe 98.36. Von Lautenthal: 83.65 % Pb, 16.00 Sb, 0.30 Zn + Fe, 0.13 Cu, Summe 100.08, STRENG u. OVERBECK; 76.75 % Pb, 21.88 Sb, Summe 198.63. A. STRENG. — Von Andreasberg: 77.75 % Pb, 21.27 Sb, 0.42 Zn + Fe, 0.16 Cu, Summe 99.06. STRENG u. OVERBECK. — Von Neusohl: 0.554 % Sb, 0.157 Cu, Spur Eisen. v. LILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, 371; *Techn. J. B.* **13**, (1867) 148). — Von Przibram: 12.46 % bis 24.72 % Sb. Bei gleichem Sb-Gehalt kann die Bruchbeschaffenheit variieren, sowie bei verschiedenem Sb-Gehalt gleiche Bruchbeschaffenheit zu beobachten ist. Seit 1866 wird nur Antimonblei mit 28 % bis 30 % Sb erzeugt, W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, (1867) 419; *Techn. J. B.* **14**, (1868) 148); 83.68 % Pb, 15.39 Sb, 0.94 As, 0.17 Cu, 0.05 Fe, 0.014 Ag, v. LILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **36**, 81; *Techn. J. B.* **23**, (1877) 181); 18.082 % Sb, 0.124 As, 0.159 Cu, 0.019 Fe, 0.006 Ag, 0.393 Sn, 0.013 Ni, 0.009 Zn, Spuren S und Wismut. H. DIETRICH (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **28**, (1880) 489; *Techn. J. B.* **27**, (1881) 81). — Abnormes Hartblei von Przibram: Bei geringem Fe-Zuschlag erfolgt auf Przibramer Hütte ein Hartblei, das aus dem fl. in einen breiartigen Zustand übergeht und neben 4.437 % Sb, 3.431 % S enthält. Solches Prod. hat einen gröberen Bruch und matteren Glanz im Bruche als gewöhnliches Hartblei. C. BALLING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, (1867) 419; *Techn. J. B.* **14**, (1868) 149).

h) *Weichblei.* — Der Eschweiler Gesellsch. f. Berg- u. Hüttenbau in Stolberg bei Aachen: 99.989397 % Pb, 0.001005 Ag, 0.001872 Cu, 0.003655 Bi, 0.002485 Sb,

0.000664 Fe, 0.000922 Nickel. R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **9**, 242; *Techn. J. B.* **16**, (1870) 147). — Von der Röstperiode der Bleiberger Bergwerks-Union in Kärnten: 0.00069 % Cu, 0.00025 Ag, Spur Sb, Spur As, 0.00055 Fe, 0.00076 Zn, 0.01476 Schwefel. A. ESCHKA (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **22**, (1874) 389; *Techn. J. B.* **21**, (1875) 233). — Von der Preßarbeit der Bleiberger Bergwerks-Union in Kärnten: 0.0075 % Cu, 0.00025 Ag, 0.00703 Sb, 0.00721 As, 0.00088 Fe, Spur Ni, 0.00082 Zn, 0.01785 Schwefel. ESCHKA. — Von der k. ungar. Hütte in Oláhposbanya (erhalten aus den Werkbleien [s. diese] mittels Entsilberung durch Zn und raffiniert durch $PbSO_4$ und NaCl): 0.135 % Bi, 0.003 Cu, 0.0014 Fe, 0.006 Silber. SCHNEIDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **36**, 81; *Techn. J. B.* **23**, (1877) 182). — Von Nagybánya: 99.755 % Pb, 0.175 Sb, 0.062 Bi, 0.001 Cu, 0.006 Ag, Spuren Au, 0.001 Fe. D. im gegossenen Zustande 11.347, im gehämmerten und gewalzten 11.350. — Weichblei der Gewerkschaft C. Struggl's-Erben zu Raibl in Kärnten: a) Rührblei, D. im gegossenen Zustande 11.3628, im gehämmerten und gewalzten 11.3670: 0.0001 % Cu, 0.00003 Ag, 0.0070 Fe, 0.0570 Sb, 0.0040 Schwefel. SCHNEIDER (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **26**, 203; *Techn. J. B.* **24**, (1878) 279). b) Preßblei, D. in gegossenem Zustande 11.3569, in gehämmertem und gewalztem 11.359: 0.0010 % Cu, 0.00008 Ag, 0.0077 Fe, 0.1434 Sb, 0.0192 As, 0.0013 Schwefel. PŘIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **27**, 188; *Techn. J. B.* **25**, (1879) 254). — Von Przibram aus dem Jahre 1882: 0.0013 % Ag, 0.0012 Cu, 0.0021 Bi, 0.0029 Sb, 0.0017 Fe, 0.0011 Zn; oder 0.0015 % Ag, 0.0009 Cu, 0.0022 Bi, 0.0016 Sb, 0.0010 Fe, Spur Zink, A. EXELI (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **30**, 15, 186, 302, 520; *Techn. J. B.* **28**, (1882) 150 [aus anderen Jahren *a. a. O. u. Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **29**, (1881) 568; **32**, (1884) 45, 489; *Techn. J. B.* **30**, (1884) 174)]; vom Jahre 1883: 0.0014 % Ag, 0.0021 Cu, 0.0018 Bi, 0.0029 Sb, 0.0010 Fe, 0.0008 Zn, Spur Sn, 99.9900 Pb (aus der Differenz); 1884: 0.0014 Ag, 0.0019 Cu, 0.0021 Bi, 0.0030 Sb, 0.0012 Fe, 0.0010 Zn, 99.9864 Pb (aus der Differenz), EXELI (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **32**, 45, 489; *Techn. J. B.* **30**, (1884) 174); aus dem Jahre 1888 nach H. DIETRICH: 0.0019 % Ag, 0.0018 Cu, 0.0021 Bi, 0.0031 Sb, 0.0012 Fe, 0.0008 Ni, 0.0009 Zink, A. ZDRÁHAL (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **28**, *Techn. J. B.* **36**, (1890) 392); aus dem Jahre 1890: 0.0017 % Ag, 0.0019 Cu, 0.0024 Bi, 0.0035 Sb, 0.0018 Fe, 0.0010 Ni, 0.0010 Zn (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **38**, 497; *Techn. J. B.* **36**, (1890) 392). — Von Laurion (vom Verschmelzen gewaschener Ekboladen mit Fe-Schlacken und Kalkstein): 0.0587 % Ag, 0.588 Cu, 0.001 Ni, 0.011 Fe, 0.025 As, 0.344 Sb, 0.001 SnO_2, 0.035 Calcium. E. DIETZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **47**, 263; *Techn. J. B.* **32**, (1886) 173). — Flammofenblei von der Gewerkschaft Littai in Krain: 0.1229 % Cu, 0.0037 Ag, Spuren Au, 0.0014 Fe, 0.0010 Zn, 0.0015 Antimon. — Pb nach der ersten Entsilberung der K. ungar. Berg-Direktion in Nagybánya: 0.0224 % Bi, Spuren Cu, 0.0020 Ag, 0.0044 Fe, 0.4515 Antimon. PŘIWOZNIK (*Techn. J. B.* 27, (1881) 81).

i) *Frischblei.* — Vom Oberharz: 99.262 % Pb, 0.150 Sb, 0.125 Cu, 0.125 Zn, Spur Fe, Summe 99.662, v. GRABA; 98.91 % Pb, 0.25 Cu, 0.39 Zn, Spur Fe, Summe 99.55, v. GRABA; 99.70 % Pb, Spur Sb, 0.07 Cu, 0.20 Zn, Summe 99.07, v. GRABA; 99.48 % Pb, 1.10 Sb, 0.06 Cu, 0.36 Zn; 97.69 % Pb, 1.34 Sb, 0.09 Cu, 0.88 Zn; 98.51 % Pb, 1.00 Sb, 0.14 Cu, 0.42 Zink. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, 203; *Techn. J. B.* **3**, (1857) 79). — Von Clausthal: 99.773 % Pb, 0.138 Sb, 0.071 Cu, 0.016 Fe, 0.002 Zink, STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, 348; *Techn. J. B.* 7, (1861) 135); 99.837 % Pb, 0.099 Sb, 0.057 Cu, 0.007 Fe, Spur Zink. STRENG. Mit Koks gefrischt: 99.759 % Pb, 0.168 Sb, 0.072 Cu, 0.001 Fe, Spur Zink. Mit Holzkohlen gefrischt: 99.886 % Pb, 0.046 Sb, 0.067 Cu, 0.001 Fe, Spur Zink. HAHN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **23**, 88; *Techn. J. B.* **10**, (1864) 134). — Von Lautenthal: 99.873 % Pb, 0.088 Sb, 0.032 Cu, 0.004 Fe, 0.003 Zink. STRENG. — Von Przibram: 0.03325 % Ag, 0.24145 Cu, 0.01328 Sb, 0.00137 As, 0.00268 Fe, 0.00100 Zn, 0.00333 Nickel. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **33**, (1874) 413).

k) *Steinblei.* — Von Clausthal: 99.787 % Pb, 0.138 Sb, 0.027 Cu, 0.020 Fe, 0.011 Zink. LEHZEN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **23**, 88; *Techn. J. B.* **10**, (1864) 134).

l) *Krätzblei.* — Von Mechernich (Magdalenenhütte): 0.0125 % Ag, 0.3400 Cu, 0.7128 Sb, 0.0028 Fe, 0.0130 Ni, Summe 1.0811 %. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **35**, (1875) 129; *Techn. J. B.* **21**, (1876) 231).

m) *Schrotblei.* — Nach Wegnahme des Abzugs, rohe D. 10.879: 94.73 % Pb, 0.48 Cu, 0.11 Fe, 2.02 Sb, 1.92 As; nach 20-stünd. Schmelzen, rohe D. 10.947: 95.09 % Pb, 0.75 Cu, 0.12 Fe, 2.18 Sb, 1.91 Arsen. REICH (*Jahrb. Sachsen* **1860**, 37; *Techn. J. B.* **6**, (1860) 159).

n) *Schlackenblei.* — Rohe D. 10.787: 92.41 % Pb, 0.18 Cu, 0.04 Fe, Spur Ni, 5.54 Sb, 1.64 As, 0.13 S; nach 14-stündigem Raffinieren, rohe D. 11.162: 97.56 % Pb, 0.44 Cu, 0.03 Fe, 0.03 Ni, 0.47 Sb, 0.56 As; nach 19-stündigem Raffinieren (Weichblei), rohe D. 11.340: 98.68 % Pb, 0.54 Cu, 0.03 Fe, 0.04 Ni, 0.06 Sb, 0.05 Arsen. REICH.

o) *Unreines Kaufblei.* — Von kristallinischem Bruche und D. 9.9: 82.75 % Pb, 10.86 Sb, 5.20 Ni, 0.86 Fe, Spuren Arsen. A. D. MACHATTI (*Chem. N.* **10**, (1864) 193; *Techn. J. B.* **11**, (1865) 208).

B. *Abfall-, Zwischen- und Nebenprodukte der Darstellung.* — Sind Bleistein, Bleischaum, Saigerdörner, Schlacken, Gekrätz, Speisen, Ofenbrüche, Flugstaub, Anodenschlamm, künstliche Produkte.

a) *Bleistein.* — Besteht aus Sulfiden. Ist nach PLATTNER meist n(Fe.Zn)S, m(Fe_2.Cu_2.Pb)S. Enthält außer einer geringen Menge Ag_2S häufig noch NiS und CoS, ferner As_2S_3 und Sb_2S_3, die mit einem Teile des Cu_2S zu mCu_2S,$(As.Sb)_2S_3$ oder mit einem Teile des PbS zu mPbS,$(As.Sb)_2S_3$ verbunden sein können. B. KERL bei F. STOHMANN u. B. KERL (MUSPRATT) (*Encyklop. Handb. Techn. Chem.*, 4. Aufl., *Braunschweig* 1888, I, 1518). Zwischen den beiden Hauptbestandteilen PbS und FeS besteht keine Verb. Das Verhalten der untersuchten Gemische macht die Existenz höher oder niedriger geschwefelter Verbb. wahrscheinlich, doch bedarf der Einfluß von überschüssigem Fe und Pb auf das System PbS-FeS noch eingehender Verss. H. WEIDMANN (*Metall.* 3, 660; *Techn. J. B.* 52, (1906) 254). — Die Menge des Bleisteins hängt vom Gehalte der Beschickung an S ab. — Bruchflächen verschieden, je nach den Mengen von Pb und Fe im Stein. Der arme (wenig Pb und Ag enthaltende) Stein hat körnigen Bruch und eine dem FeS ähnliche Farbe; der reiche strahligen Bruch mit glänzenden, zur Tiegelwand lotrecht stehenden Strahlen, enthält neben zahlreichen Poren auch Bleitropfen eingeschlossen und zeigt eine etwas ins Bläuliche spielende Farbe. Heißt *ordinärer Bleistein* zum Unterschiede von *kupferigen Steinen*, die beim Saigerdörnerschmelzen fallen. Der ordinäre Bleistein wird nach Abröstung als ein Fe_2O_3 enthaltender Zuschlag beim Erzschmelzen durchgesetzt. R. VAMBERA (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 48, 1; *Techn. J. B.* 46, (1900) 175).

Oberharzer Bleisteine (von der Niederschlagsarbeit) sind meist derb, oft strahlig, zuweilen kristallisiert. Nach RAMMELSBERG im wesentlichen nFeS,mPbS; nach HAUSMANN Gemenge von PbS mit FeS und 5FeS,Fe_2S_3 (Magnetkies). KERL (1518). Krist. Schlichstein von Clausthaler Hütte, nach BRÜEL FeS,Pb_2S, mit 73.346 % Pb, 9.814 Fe, 0.396 Cu, 0.198 Zn, 0.116 Ag, 0.397 Sb, 15.338 S; nach OHME mit 63.00 Pb, 19.00 Fe, 0.20 Cu, 17.50 Schwefel. Derber Schlichstein von Clausthaler Hütte, FeS,(Fe_2S,PbS,Cu_2S), nach BODEMANN mit 41.50 % Pb, 34.05 Fe, 0.36 Cu, 0.12 Ag, 0.66 Sb, 23.82 Schwefel. Rastofenstein, porös von Clausthaler Hütte, FeS(Fe_2S,PbS,Cu_2S), nach BRÜEL mit 13.65 % Pb, 63.14 Fe, 0.88 Cu, 0.03 Ag, 0.13 Sb, 22.01 Schwefel. Rastofenstein, porös, von Clausthaler Hütte, 2FeS(Fe_2S,Cu_2S,PbS), nach BODEMANN mit 8.26 % Pb, 58.00 Fe, 0.90 Cu, 0.02 Ag, 2.40 Sb, 31.38 Schwefel. Krist. Bleistein vom Steindurchstechen von Clausthaler Hütte, PbS,Fe_2S, nach JOY u. RAMMELSBERG mit 52.27 % Pb, 28.32 Fe, 1.42 Cu, 1.56 Zn, 0.31 Sb, 16.12 Schwefel. Derber von Clausthaler Hütte, nach RIVOT mit 36.00 % Pb, 33.20 Fe, Spur Cu, 2.50 Zn, 5.30 Sb, 22.00 Schwefel. Krist. von Lautenthaler Hütte, FeS$(Fe_2S,Cu_2S,Sb_2S_3)_2$ nach BODEMANN, 6FeS,5PbS nach RAMMELSBERG; mit 59.33 % Pb, 19.60 Fe, 1.10 Cu, 0.17 Zn, 0.13 Sb, 18.92 Schwefel. Derber, 3FeS,2PbS, von Lautenthaler Hütte mit 53.31 % Pb, 21.56 Fe, 0.23 Cu, 2.24 Zn, 0.38 Sb, 19.33 Schwefel. Große Kristalle von Lautenthaler Hütte, FeS(Fe_2S,PbS,Cu_2S) nach BODEMANN; 3FeS,4PbS nach RAMMELSBERG; mit 65.78 % Pb, 13.03 Fe, 1.15 Cu, 0.67 Zn, 0.18 Sb, 17.27 Schwefel. Bleistein von Lautenthaler Hütte, Kristalle nach BRÜEL, FeS,8(Fe_2S,Cu_2S,PbS) nach BODEMANN, 5FeS,4PbS nach RAMMELSBERG; mit 60.69 % Pb, 20.36 Fe, 1.49 Cu, 0.55 Zn, 0.36 Sb, 16.40 Schwefel. Von Lautenthaler Hütte, Kristalle, nach BROMEIS mit 63.787 % Pb, 13.721 Fe, 1.533 Cu, 2.255 Zn, 18.70 Schwefel. Von Andreasberger Hütte, Kristalle nach AVENARIUS, FeS(Fe_2S,PbS,Cu_2S.Ag_2S, Sb_2S_3,As_2S_3) nach BODEMANN; mit 35.68 % Pb, 31.55 Fe, 3.79 Cu, 1.49 Sb, 1.07 As, 0.25 Mn, 23.92 Schwefel. Von Andreasberger Hütte, Kristalle nach AVENARIUS und nach BODEMANN; mit 61.71 % Pb, 17.91 Fe, 0.77 Cu, 1.30 Zn, 0.18 Mn, 18.13 Schwefel. Oberharzer Bleistein vom Raschetteofenschmelzen mit Unterharzer Cu-Schlacken, mit 10.88 % Pb, 55.90 Fe, 3.33 Cu, 1.13 Zn, 0.03 Ag, 0.27 Sb, 26.67 Schwefel; bei Zuschlag von geröstetem Bleistein, mit 11.50 % Pb, 57.20 Fe, 5.20 Cu, 0.033 Ag, 22.30 Schwefel. Von Oberharzer Hütte (nicht bezeichnet) nach STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* 10, (1864) 134) mit 63.18 % Pb, 1.56 Cu, 0.30 Sb, 0.46 Zn, 0.78 Fe, 12.42 mechanische Beimengungen, 0.30 As, 17.06 S, Summe 99.81. Neuerer von Clausthaler Hütte mit 14.4 % Pb, 45.90 Fe, 6.30 Cu, 0.3 Ni, 1.60 Zn, 0.05 Ag, 0.10 Sb, 0.30 Mn, 24.40 S, 4.50 Schlacke; 16.26 Pb, 43.75 Fe, 5.66 Cu, 0.29 Ni, 3.79 Zn, 0.04 Ag, 0.21 Sb, Spur Mn, 24.77 S, 3.45 Schlacke. Neuerer von Lautenthaler Hütte, mit 12.83 % Pb, 48.20 Fe, 6.53 Cu, 0.40 Ni, 2.60 Zn, 0.035 Ag, Spur Sb, 0.30 Mn, 25.80 S, 1.84 Schlacke. Die neueren Steine von Clausthal und von Lautenthal enthalten durchschnittlich: 14 % Pb, 6 Cu, 0.25 bis 0.30 Ag. Bleistein (von der Röstarbeit) von Clausthaler Hütte, erzeugt bei einem Vers., den gerösteten Bleiglanz mit Eisenfrischschlacken zu verschmelzen, nach STRENG 5PbS,2Fe_2S oder 2PbS,Fe_2S; mit 66.97 % Pb, 15.64 Fe, 0.16 Cu, 0.43 Zn, 0.11 Ag, Spur Sb, 15.95 Schwefel. KERL (1519). —

Unterharzer Bleisteine: Von der Röstarbeit in Oker nach ULRICH nahe (PbS,ZnS), (Fe_2S, $Cu_2S)_3$; mit 8.64% Pb, 44.34 Fe, 17.43 Cu, 7.76 Zn, 2.19 Sb und As, 19.64 Schwefel. Von der Röstarbeit in Oker von Meliert-Erzen, mit 5.09% Pb, 30.53 Fe, 16.81 Cu, 16.35 Zn, 16.38 Schwefel. — Bleistein von Holzappel vom Erz- und Steinschmelzen: 49.0% Pb, 3.3 Fe, 27.0 Cu, 2.3 Zn, 18.4 Schwefel. — Von Emser Hütte: 19.0% Pb, 26.0 Fe, 17.0 Cu, 10.5 Sb, 27.5 S. — Von Mechernich: 10.10% PbS, 1.95 Cu_2S, 0.40 Sb_2S_3, 32.34 FeS, 51.97 Fe_2S, 0.40 NiS, 0.31 SiO_2. — Freiberger Bleisteine: Nach LAMPADIUS mit 25.130% Pb, 33.120 Fe, 12.100 Cu, 0.201 Ag, 2.450 As, 19.526 Schwefel. Von Halsbrücker Hütte, nach KERSTEN mit 28.26% Pb, 32.04 Fe, 11.31 Cu, Spur Ni, 0.82 Zn, 0.20 Ag, 4.753 Sb, 1.70 As, 21.41 Schwefel. Veränderter Bleistein von der Bleiarbeit mit Erzrohstein, PbS,FeS,2Fe_2S oder Pb_2S,4FeS,3Fe_2S nach RAMMELSBERG, mit 20.250% Pb, 27.051 Fe, 27.614 Cu, 1.010 Ni, 0.231 Zn, 0.117 Ag, 3.21 Sb, 0.650 As, 21.314 Schwefel. Veränderter von der gewöhnlichen Bleiarbeit von Halsbrücker Hütte, 2PbS,3FeS,Fe_2S oder Pb_2S,7FeS,2Fe_2S, nach PLATTNER mit 21.816% Pb, 37.202 Fe, 12.944 Cu, 0.544 Ni, 1.439 Zn, 0.099, 0.849 Sb, 0.731 As, 22.847 Schwefel. Kupferbleistein von Halsbrücker Hütte, nach IHLE mit 24.80% Pb, 15.20 Fe, 36.20 Cu, 2.64 Ni und Zn, 0.16 Ag, 0.718 Sb, 21.00 Schwefel. Gewöhnlicher Kupferbleistein von Antonshütte, nach KERSTEN mit 9.80% Pb, 44.00 Fe, 27.80 Cu, 4.4 Ni, 1.7 Zn und Ag, 1.1 As, 11.20 Schwefel. Gewöhnlicher Kupferstein von Antonshütte, bei Zuschlag von 3 ²/₃% Fe zum gerösteten Bleistein erhalten, mit 7.10% Pb, 40.10 Fe, 33.2 Cu, 8.2 Ni, 1.1 Zn und Ag, 1.1 As, 9.10 Schwefel. KERL. — Bleistein von der Arbeit mit Schlackenrohstein von Muldner Hütte, PbS, 3Fe_2S oder Pb_2S,2FeS, nach PLATTNER mit 23.288% Pb, 36.017 Fe, 15.277 Cu, 2.329 Ni, 0.136 Zn, 0.121 Ag, 1.005 Sb, 1.248 As, 19.852 Schwefel. KERL. — Von Muldner Hütte: 0.27% Ag, 25.30 Cu, 19.29 Pb, Spur Bi, 0.66 Sb, 3.77 As, 21.88 Fe, 0.24 Ni + Co, 6.87 Zn, 20.46 S, Summe 98.74; Spurstein: 0.29% Ag, 55.43 Cu, 16.86 Pb, 0.22 Sb, 3.50 Fe, 0.41 Ni + Co, 3.44 Zn, 20.12 S, Summe 94.85; krist. Spurstein: 0.31% Ag, 54.29 Cu, 28.11 Pb, 0.05 Sb, 0.10 Fe, 0.8 Ni + Co, 16.1 S, Summe 99.76; Konzentrationsstein: 0.31 Ag, 73.95 Cu, 4.85 Pb, 0.02 Bi, 0.06 Sb, 0.18 As, 0.13 Fe, 0.21 Ni + Co, 18.98 S, Summe 98.90. Stein vom Konzentrationsschlackenverändern: 0.18% Ag, 43.80 Cu, 13.72 Pb, 0.25 Sb, 13.99 Fe, 1.20 Ni + Co, 4.42 Zn, 20.73 S, Summe 98.29. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* **1887**, II, 13). — Von Przibram vom Jahre 1882: 0.105% Ag, 22.23 S, 11.16 Pb, 11.55 Zn, 1.59 Cu, 41.31 Fe, 1.40 MnO, 0.05 CaO, 3.06 SiO_2, 0.93 Sb, 0.55 As, Spur Ni + Co, Spur Sn, Spur Al_2O_3, 4.79 O an Fe(Zn), Summe 98.725 (nach C. MANN). A. ZDRÁHAL (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **38**, (1890) 24). Ordinärer Bleistein von der Hütte in Przibram 32.06% Pb, 0.142 Ag, 1.79 Cu, 0.15 Bi, 0.15 As, 0.29 Sb, 0.64 Sn, 32.18 Fe, 5.98 Zn, 0.10 Mn, 0.80 Ni und Co, 0.49 SiO_2, 0.21 Al_2O_3, 0.51 CaO, 0.04 MgO, 0.12 K_2O, 0.20 Na_2O, Spur P_2O_5, 19.24 S als Sulfid, 1.43 SO_3, 2.59 Sauerstoff. VAMBERA. Auswüchse von der Hütte in Pribram, d. h. oxydierter Bleistein, der beim Aufsteigen durch die Schlacke etwas von den Schlacke bildenden Oxyden (FeO und ZnO) an die Schlacke abgegeben hat: 42.32% Pb, 0.208 Ag, 2.64 Cu, 0.16 Bi, 0.27 As, 0.19 Sb, 0.05 Sn, 22.86 Fe, 2.56 Zn, 0.32 Mn, 0.16 Ni und Co, 1.35 SiO_2, 1.11 Al_2O_3, 1.46 CaO, 0.24 MgO, 0.15 K_2O, 0.10 Na_2O, Spur P_2O_5, 5.30 S als S-Metall, 9.90 SO_3, 7.46 Sauerstoff. R. VAMBERA. — Bleistein von Pontgibaud, nach RIVOT mit 79.5% Pb, 12.20 Fe, 1.1 Zn, 4.2 Sb und As, 2.3 S; 67.0 Pb, 22.4 Fe, 1.1 Zn, 4.5 Sb und As, 4.0 Schwefel. — Von Pezey (im schottischen Ofen erzeugt) mit 91.5% Pb, 1.5 Fe, 5.0 S, 2.0 Schlacke; im Krummofen erzeugt, mit 76.0% Pb, 8.0 Fe, 12.0 S, 4 Schlacke. — Von Villeforte: 51.6% Pb, 24.5 Fe, 3.0 Cu, 1.0 Zn, 1.7 Sb, 16.6 S, 0.6 Schlacke. — Von Poullaouen, im Flammofen erzeugt, mit 85.5% Pb, 0.9 Fe, 3.2 Cu, 10.4 S; im Krummofen erzeugt, mit 3.5% Pb, 64.0 Fe, 0.8 Cu, 31.6 Schwefel. KERL. — Von der Bornaul'schen Hütte im Altai vom Jahre 1880: 27.86% S, 2.80 Ba, 5.42 Pb, 27.86 Fe, 29.40 Cu, 6.65 Zn, 0.143 Ag; 32.80 S, 5.197 Ba, 5.033 Pb, 20.58 Fe, 26.02 Cu, 4.35 Zn, 0.4 Ag, 0.42 Ca, 2.05 Mg. Von der Pawlow'schen Hütte: 22.74% S, 15.82 Pb, 19.95 Fe, 25.65 Cu, 7.56 Zn, 0.15 Ag, 0.12 Mn, 1.33 Ca, 0.15 Magnesium. N. v. JOSSA u. N. v. KURNAKOFF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, (1886) 548; *Techn. J. B.* **33**, (1887) 403).

b) *Bleischaum.* — Ausgesaigerter Reichschaum von Mechernich (Magdalenenhütte): 48.80% Pb, 39.00 Zn, 5.33 Cu, 1.22 Ag, 0.36 Sb, 1.28 Fe, Spur As, Spur Ni. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, (1875) 125; *Techn. J. B.* **21**, (1876) 231). Schaum von der Hütte San Jacinto in Spanien vom Raffinieren im Flammofen gab ein Pb folgender Zus.: 80.59% Pb, 17.88 Sb, 0.49 As, 0.50 Cu, 0.27 Fe, 0.08 Ag. F. MOLDENHAUER (*Schweiz. Polyt. Z.* **8**, 186; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **26**, 89; *Techn. J. B.* **9**, (1863) 184).

c) *Saigerdörner.* — Von Freiberg (nach dem Entkupfern des Werkbleis): 62.40% Pb, 0.17 Ag, 17.97 Cu, kein Bi, 2.32 As, 0.98 Sb, 0.04 Sn, 1.09 Ni + Co, 0.43 Fe, 0.07 Zn, 4.00 S, 1.87 O, Summe 91.34. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen*; *Techn. J. B.* **28**, (1882) 147). Das zum Saigern gelangende Werkblei enthält nach A. SCHERTEL: 0.544% Ag, 0.940 Cu, 0.066 Bi, 0.449 As, 0.820 Sb, 0.210 Sn, 0.055 Ni und Co, 0.027 Fe, 0.022 Zn, 0.200 Schwefel. Die Saigerdörner enthalten somit fast den gesamten S, 96% des Ni, 93% des Cu und 25% des As-Gehalts aus dem Blei. BALLING (150). Von Przibram, nach

C. Mann 70.66% Pb, 0.14 Ag, 4.90 Cu, Spur Bi, 2.05 As, 2.01 Sb, 1.06 Sn, 2.57 Fe, 0.64 Cu, 6.53 S, 1.80 Sand und Kohle, Spur Zn, Spur MgO, Spur SO_3, Spur Al_2O_3. A. Zdráhal (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 38, 1; *Techn. J. B.* **36**, (1890) 381). Vom gesaigerten Werkblei in Przibram fallen 6% Saigerdörner; vom Gehalte des Pb an Cu (0.07 bis 0.10%) werden 80% bis 90% in die Saigerdörner übergeführt. Balling (150).

d) *Schlacken.* — Die beim Verschmelzen ungerösteter Erze fallenden Schlacken pflegen höher siliziert zu sein als die gerösteter Erze; sie sind infolgedessen strengflüssiger (saiger), fließen zäher, erstarren langsamer, zerspringen dabei weniger und sind glasartiger. So sind z. B. Gemenge von Singulo-, Bi- und Trisilikaten die bei der Niederschlagsarbeit ungerösteter Erze erzeugten Oberharzer Schlichschlacken. Sie sind nach Plattner $m[(CaO,MgO,PbO)_2(SiO_2)_3],(Al_2O_3)_2(SiO_2)_3,n(FeO,SiO_2)$. Noch höher siliziert, Gemenge von Tri- und Bisilikaten, infolgedessen auch strengflüssiger, sind die bei einem Versuchschmelzen in einer Art Eisenhochofen (Rastofen) erzeugten Oberharzer Schlacken, nach Plattner $m[(CaO,MgO,PbO,FeO)_2,(SiO_2)_3],n(FeO,SiO_2),Al_2O_3$. Teils Singulosilikate, teils Gemenge von Singulo- und Bisilikaten sind die beim Verschmelzen gerösteter Erze erzeugten älteren Freiberger Schlacken, nach Plattner $2Al_2O_3,3SiO_2,m[(CaO,MgO,MnO,PbO,FeO)_2,SiO_2]$, öfters mit mehr oder weniger (CaO, MnO, PbO, FeO)SiO_2 verbunden, auch mit geringen Mengen von ZnO, Cu_2O und Sulfiden, sowie von K_2O und Na_2O bei Anwendung von Holzkohlen zum Schmelzen. Kerl (1531).

Krist. Schlacken von der Bleihütte in Kaltwasser bei Raibl: α) Schlacke vom Verrösten zinkhaltiger Bleischliche. (1) Grundmasse des Röstgutes, grau. Uebergang von mikrokristallinischer zur holokristallinischen Struktur: 59.15% PbO, 7.52 SiO_2, 6.77 ZnO, 3.62 FeO, 1.86 CaO, 0.55 MgO, 16.17 Pb, 2.5 Schwefel. Formel: $22PbS,Ca_{10}Mg_4Zn_{22}Pb_{76}Fe_{14}Si_{36}O_{202}$. (2) Kristalle des Röstgutes grau bis gelbgrün, bis zu 1 cm lange Nadeln, radialfaserig, büschelförmig einander durchquerend: 61.5% PbO, 16.62 SiO_2, 18.26 ZnO, 1.99 MgO, 1.69 FeO, Spuren CaO. Die Kristalle stellen ein Orthosilikat von der Formel $PbZnSiO_4$ dar und erscheinen als ein Pb-Zn-Chrysolith mit geringem Gehalt an Fe und Mg: $Mg_2Zn_7Pb_{10}FeSi_{10}O_4$. β) Von der Röstreduktionsarbeit. (1) Grundmasse: 1.8% Kohle, 25.9 SiO_2, 5.26 FeO, 13.84 PbO, 19.11 ZnO, 11.44 MnO, 9.12 FeO, 6.96 Al_2O_3, 3.81 CaO, 1.77 MgO, Summe 98.71. Nach Abzug der in Säure unl. Eisensilikate, 1.8% Kohle, 4.38 SiO_2, 5.26 FeO ist die Formel: $2Al_2SiO_5,Ca_3Mg_2Mn_8Zn_{10}Pb_3Fe_6Si_{25}O_{62}$. (2) Kristalle der Schlacke, lichtbraun, säulenförmig angeordnet: 1.12% Kohle, 24.51 SiO_2, 4.98 FeO, 6.94 PbO, 33.42 ZnO, 13.04 FeO, 10.25 Al_2O_3, 3.50 MnO, 1.70 MgO, Summe 99.46. Formel: $5Al_2SiO_5,(Mg_2Mn_2Zn_{20}Pb_2Fe_9)Si_{12}O_{59}$, nach Abzug der in Säure unl. Eisensilikate, von 1.12% Kohle, 4.15 SiO_2, 4.98 FeO. P. Heberdey (*Z. Kryst.* **21**; *Techn. J. B.* **39**, (1893) 318). Absetzbare von Muldner Hütte: 34.80% SiO_2, 0.001 Ag, 2.39 PbO, 0.18 CuO, 36.38 FeO, 13.25 ZnO, 8.1 Al_2O_3, 0.50 CaO, 2.66 MgO, 1.37 S, Summe 99.63. Von der Erzarbeit der Muldner Hütte, aus besonders zinkreicher Beschickung gefallen: 27.15% SiO_2, 0.013 Ag, 3.86 PbO, 0.60 CuO, 38.58 FeO, 2.36 MnO, 17.83 ZnO, 2.55 Al_2O_3, 0.32 BaO, 3.15 CaO, 1.06 MgO, 2.27 S, Summe 99.73. — Von der Erzarbeit auf Halsbrückner Hütte: 28.85% SiO_2, 0.036 Ag, 6.18 PbO, 1.05 CuO, 0.42 SnO_2, 38.47 FeO, 3.30 MnO, 10.27 ZnO, 2.45 Al_2O_3, 0.56 BaO, 4.88 CaO, 0.57 MgO, 4.00 S, Summe 101.00. Dieselbe Schlacke nach dem ersten Verändern: 33.00% SiO_2, 0.005 Ag, 3.93 PbO, 1.00 CuO, 0.12 SnO_2, 35.28 FeO, 3.30 MnO, 11.23 ZnO, 4.10 Al_2O_3, 0.62 BaO, 4.35 CaO, 1.18 MgO, 1.71 S, Summe 99.82. Dieselbe Schlacke, zweimal verändert und absetzbar geworden: 33.10% SiO_2, 0.001 Ag, 1.32 PbO, 0.65 CaO, 0.10 SnO_2, 40.72 FeO, 2.93 MnO, 9.06 ZnO, 4.20 Al_2O_3, 0.88 BaO, 4.77 CaO, 1.02 MgO, 1.33 S, Summe 100.08. — Von der Spurarbeit der Muldner Hütte: 32.71% SiO_2, 8.16 PbO, 1.40 CuO, 38.01 FeO, 9.14 ZnO, 5.30 Al_2O_3, 2.88 BaO, 0.59 CaO, 0.74 S, Summe 98.93. Von der Konzentrationsarbeit daselbst: 30.6% SiO_2, 14.51 PbO, 4.40 CuO, 8.10 FeO, 0.38 NiO + CoO, 1.95 ZnO, 1.80 Al_2O_3, 28.63 BaO, 7.70 CaO, 0.72 MgO, 0.18 S, Summe 98.97. A. Schertel (*Jahrb. Sachsen* **1883**, II, 13) — Von Přibram 1880: 30.40% SiO_2, 1.15 P_2O_5, 36.81 FeO, 2.70 MnO, 10.17 ZnO, 4.25 Al_2O_3, 2.20 PbO, 0.003 Ag_2O, 9.24 CaO, 0.02 MgO, 3.13 S, Spur Sb, Spur Ca, Spur Ni + Co, Summe 100.073 (nach C. Mann). Aus dem Jahre 1882: 28.00% SiO_2, 1.10 P_2O_5, 35.83 FeO, 3.00 MnO, 9.43 ZnO, 5.55 Al_2O_3, 1.67 PbO, 0.002 Ag_2O, 10.86 CaO, 0,68 MgO, 2.52 S, Spur Sb, Spur Cu, Spur Ni + Co, Spur As, Summe 98.642 (nach C. Mann). A. Zdráhal (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **38**, (1890) 26). — Schlacke von der Hütte in Přibram: 3.16% Pb, 0.003 Ag, 0.04 Cu, Spur Bi, 0.12 As, 0.09 Sb, 0.21 Sn, 22.98 Fe, 4.74 Zn, 3.78 Mn, 0.11 Ni und Co, 31.56 SiO_2, 3.88 Al_2O_3, Spur BaO, 16.47 CaO, 0.36 MgO, 0.22 K_2O, 0.17 Na_2O, 1.04 P_2O_5, 1.48 S als Sulfid, 0.11 SO_3, 1.24 Sauerstoff. Schlackenkruste, die sich auf dem erstarrten Schlackenkuchen bildet: 8.70% Pb, 0.055 Ag, 0.07 Cu, Spur Bi, 0.10 As, 0.28 Sb, 0.29 Sn, 20.65 Fe, 5.86 Zn, 1.80 Mn, 0.09 Ni und Co, 28.36 SiO_2, 4.55 Al_2O_3, 13.66 CaO, 0.79 MgO, 5.49 Schwefel. Obere Kruste: 15.90% Pb, 0.058 Ag, 0.78 Cu, 0.08 Bi, 0.09 As, 0.16 Sb, 0.32 Sn, 25.06 Fe, 5.25 Zn, 2.02 Mn, 0.15 Ni und Co, 19.11 SiO_2, 2.02 Al_2O_3, 10.35 CaO, 0.32 MgO, 0.35 K_2O, 0.30 Na_2O, 0.78 P_2O_5, 4.29 S als Sulfid, 2.21 SO_3, 2.95 Sauerstoff. Von der Kruste abgesehen, besteht die Schlacke

aus drei Schichten, der glasigen, der dichten und der kristallinischen. R. Vambera (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **48**, 1; *Techn. J. B.* **46**, (1900) 171). — Schlacke von der Ludwigshütte bei Peggau in Steiermark: 29.85% SiO_2, 10.73 Al_2O_3, 19.36 FeO, 4.27 PbO, 10.85 ZnO, Spuren Cu, Spuren Sb, Spuren Mn, 8.33 CaO, Spuren BaO, 1.52 MgO, Spuren Na_2O, 0.60 K_2O, 0.18 P_2O_5, 4.14 CaS, Summe 99.83. F. Lipp (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **33**, 193; *Techn. J. B.* **31**, (1885) 140). — Von Pertusola, bei gutem Ofengang: 29.1233% SiO_2, 37.7435 FeO, 9.0236 ZnO, 20.0725 CaO, 2.5573 S, 1.2922 Bleioxyd; bei schlechtem Ofengang: 30.0692% SiO_2, 36.6046 FeO, 1.9383 Al_2O_3, 9.9172 ZnO, 15.1911 CaO, 1.2019 S, 4.1469 Bleioxyd. C. Ernst (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **34**, 221; *Techn. J. B.* **32**, (1886) 180). — Reine Schlacke der Bornaul'schen Hütte am Altai vom Jahre 1880: 38.35% SiO_2, 4.11 PbO, 2.30 CuO, 2.22 S, 17.83 FeO, 10.75 Al_2O_3, 9.71 ZnO, 0.23 BaO, 2.29 MgO, 13.92 Calciumoxyd. Reine Schlacke der Pawlow'schen Hütte am Altai: 45.60% SiO_2, 1.96 PbO, 0.275 CuO, 1.90 S, 10.17 FeO, 18.73 Al_2O_3, 7.51 ZnO, 2.42 BaO, 3.65 MgO, 0.43 P_2O_5, 0.37 MnO, 7.52 Calciumoxyd. N. v. Jossa u. N. v. Kurnakoff (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, (1886) 547; *Techn. J. B.* **33**, (1887) 403). — Schlacken von Barbalaki, welche daselbst eine ungeheure Bergschlucht ausfüllen und auf Laurentiushütte verschmolzen werden: 27.50% (23.60%) SiO_2, 2.75 (3.72) Al_2O_3, 12.00 (9.26) CaO, 0.15 BaO, 1.90 (1.57) MgO, 0.15 (0.32) K_2O, 0.85 (0.74) Na_2O, 0.37 Fl, 25.20 (22.91) FeO, 2.15 Fe_2O_3, 0.15 (1.85) MnO, 15.36 (21.05) PbO, 0.00813 Ag_2O, 1.40 (0.38) CuO, 5.50 (4.09) ZnO, 0.04 (0.18) As_2O_3, 0.07 (0.08) Sb_2O_3, 0.27 (2.43) S + SO_3, 0.45 (0.58) P_2O_5, 5.50 Kohlendioxyd. L. Dietz (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, 119; *Techn. J. B.* **21**, (1875) 234; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, (1886) 272). — Von Carvalo: 32.87% SiO_2, 3.72 Al_2O_3, 18.80 CaO, 0.13 BaO, 2.10 MgO. 0.27 K_2O, 1.07 Na_2O, 0.92 Fl, 14.78 FeO + Fe_2O_3, 1.06 MnO, 11.04 PbO, 0.00580 Ag_2O, 0.03 CuO, 7.70 ZnO, 1.61 As_2O_3, 0.67 Sb_2O_3, 0.55 S + SO_3, 0.48 P_2O_5, 3.55 CO_2. Von Puntasesa: 27.50% SiO_2, 5.50 Al_2O_3, 26.00 CaO, 0.08 BaO, 1.75 MgO, 0.70 K_2O, 1.02 Na_2O, 5.65 Fl, 11.54 FeO + Fe_2O_3, 0.58 MnO, 9.64 PbO; 0.00340 Ag_2O, 0.06 CuO, 9.46 ZnO, 0.31 As_2O_3, 0.11 Sb_2O_3, 0.12 S + SO_3, 0.21 P_2O_5. — Von Sintermi: 28.80% SiO_2, 10.50 CaO, 1.93 MgO, 0.96 K_2O, 0.67 Na_2O, 14.70 FeO + Fe_2O_3, 1.29 MnO, 14.76 PbO, 0.23 CuO, 6.31 ZnO, 0.77 As_2O_3, 0.23 Sb_2O_3, 0.92 S + SO_3, 0.36 P_2O_5, 3.57 CO_2. — Von Ergasteria: 24.10% SiO_2, 2.90 Al_2O_3, 23.97 CaO, 0.08 BaO, 1.40 MgO, 0.67 K_2O, 1.21 Na_2O, 6.29 Fl, 13.52 FeO, 1.48 Fe_2O_3, 0.32 MnO, 11.68 PbO, 0.00612 Ag_2O, 0.075 CuO, 5.78 ZnO, 0.58 As_2O_3, 0.13 Sb_2O_3, 0.31 S + SO_3, 0.20 P_2O_5, 2.89 CO_2. — Von Sulukuki: 28.50% SiO_2, 6.05 Al_2O_3, 19.55 CaO, 2.80 MgO, 11.82 FeO, 6.36 Fe_2O_3, 2.78 MnO, 12.29 PbO, 0.07 CuO, 5.50 ZnO, 3.40 Kohlendioxyd. L. Dietz (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, (1886) 272).

Bleisteinschlacken. — Der Bleistein wird entweder nur auf Cu oder zugleich auch auf Ag weiter verarbeitet. Die Bleisteinschlacken werden abgesetzt oder bei passenden Schmelzarbeiten zugeschlagen. Sie sind meist basischer als die Erzschlacken. Die Oberharzer Schlacken sind Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, nach Plattner: Al_2O_3,SiO_2, $m[(K_2O,CaO,MnO,PbO)_2,2SiO_2],n(2FeO,SiO_2),m = 2, n = 4$, nach Bodemann mit einer geringen Menge TiO_2 und 3.5% eingemengtem FeS: 32.34% SiO_2, 5.06 Al_2O_3, 2.07 CaO, 43.90 FeO, 10.01 PbO, 0.05 Cu_2O, 1.20 MnO, 0.05 K_2O; nach Rammelsberg: 39.79 SiO_2, Spur Al_2O_3, 2.12 CaO, 46.44 FeO, 9.17 PbO, Spur Schwefel. Schlacke vom ersten Steindurchstechen auf Clausthaler Hütte nach Bierwirth: 33.94% SiO_2, 3.12 Al_2O_3, 6.11 CaO, 37.83 FeO, 18.69 PbO, 0.21 Schwefel. Kerl. Von Altenauer Hütte, mit HCl aufschließbar, D. 3.74 bis 3.78, nach Streng: 29.90% SiO_2, 5.92 Al_2O_3, 11.98 CaO, 48.29 FeO, 2.34 PbO, 0.68 ZnO, 1.06 MgO, 0.71 K_2O. Von Lautenthaler Hütte, D. 3.58, nach Streng: 34.98% SiO_2, 4.46 Al_2O_3, 7.40 CaO, 44.97 FeO, 7.23 PbO, 1.47 ZnO, 0.70 MgO. Von Andreasberger Hütte, D. 3.81, nach Streng: 32.67% SiO_2, 6.34 Al_2O_3, 11.23 CaO, 31.72 FeO, 12.73 PbO, 2.39 ZnO, 1.09 Sb_2O_3, 1.38 MgO. Vom Schmelzen im Hochofen, D. 3.62 bis 3.54, nach Streng: 35.78% SiO_2, 9.98 Al_2O_3, 11.87 CaO, 30.32 FeO, 6.71 PbO, 3.20 ZnO, 2.17 MgO. B. Kerl. Vom zweiten Durchstechen im Hochofen, D. 3.81 bis 3.92, nach Streng: 30.78% SiO_2, 7.97 Al_2O_3, 9.82 CaO, 23.60 FeO, 21.56 PbO, 1.54 ZnO, 1.84 MgO. Neuere Oberharzer Schlacke: 29.25% SiO_2, 13.95 Al_2O_3, 5.85 CaO, 48.60 FeO, 0.57 PbO, 0.10 Cu_2O, 0.71 MgO. Kerl. [Andere bei Kerl.]

e) *Rückstände (Gekrätz) vom Flamm- und Herdofenbetriebe.* — Gemenge von Silikaten, Oxyden, Sulfiden, Fl-Verbb. und Sulfaten. — Flammofenrückstände: Von Poullaouen vom Verschmelzen der silberhaltigen roten Erde von Huëlgoat, nach Berthier: 2.5% PbO, 29.6 SiO_2, 64.5 Fe_2O_3, 1.0 ZnO, 2.5 Al_2O_3; bei Ggw. zinkhaltiger Erze, nach Berthier: 0.4% PbO, 35.6 SiO_2, 42.0 Fe_2O_3, 20.8 ZnO, 1.0 Al_2O_3. Vom Verschmelzen von Arsenaten und Phosphaten von Katzenthal, mit 15.0% P_2O_5 und 4.6% Kohle in den Schlacken: 11.0% PbO, 27.6 SiO_2, 26.2 Fe_2O_3 3.4 ZnO, 4.6 MnO, 1.6 Al_2O_3, 4.0 PbS. B. Kerl. Von Pezey, nach Berthier: 17.0% PbO, 17.0 SiO_2, 53.5 Fe_2O_3, 11.5 BaO, 5.0 PbS. Vom Verschmelzen von $PbSO_4$ zu Birmingham: 15.6% PbO, 29.4 SiO_2, 13.4 Fe_2O_3, 5.7 Al_2O_3, 28.4 CaO, 5.5 PbS. Von Tarnowitz: 33.18% PbO. 3.56 SiO_2, 8.96 Fe_2O_3, 22.86 ZnO, 1.82 Al_2O_3, 11.19 CaO, 13.27 $PbSO_4$, 4.82 $BaSO_4$. B. Kerl. Von Granington-Erzen (aus Bleiglanz,

Weißbleierz und Schwerspat) ohne Zuschlag von Flußspat: 34.0% PbO, 3.0 Fe_2O_3, 10.5 $CaSO_4$, 51.0 $BaSO_4$, 1.5 $CaFl_2$. Von Erzen von Lee bei Matloc in Derbyshire bei Zuschlag von Flußspat: 9.0% $PbSO_4$, 2.0 Fe_2O_3, 2.0 ZnO, 8.0 CaO, 33.0 $CaSO_4$, 30.0 $BaSO_4$, 13.6 $CaFl_2$; oder 22.0% $PbSO_4$, 4.5 Fe_2O_3 und ZnO, 8.0 CaO, 22.5 $CaSO_4$, 25.0 $BaSO_4$, 16.0 $CaFl_2$; am Ende der Arbeit ungeschmolzen, auf der Flammofensohle zurückbleibend: 12.0% $PbSO_4$, 15.4 Fe_2O_3, 7.2 ZnO, 16.0 CaO, 17.6 PbS, 1.6 $CaSO_4$, 22.0 $BaSO_4$, 7.2 $CaFl_2$; oder 30.0 $PbSO_4$, 5.6 Fe_2O_3, 8.0 ZnO, 14.7 CaO, 2.0 PbS, 5.6 $CaSO_4$, 24.4 $BaSO_4$, 8.5 $CaFl_2$. KERL. [Andere bei KERL.] — Gekrätz vom amerikanischen Bleiherd bei Bleiberg in Kärnten, nach PLATTNER: 37.71% PbO, 5.26 SiO_2, 1.76 Al_2O_3, 8.86 CaO, 1.42 MgO, 19.50 Fe_2O_3, 0.46 MoO_3, 19.20 ZnO, 5.04 SO_3. KERL. [Verarbeitung auf Pb s. unter „Gewinnung aus Gekrätz". (S. 42).]

f) *Bleispeisen.* — Entstehen beim Verschmelzen von Ag, Co, Ni, Pb, Cu enthaltenden Erzen mit bleiischen Zuschlägen. Enthalten hauptsächlich $(Fe,Ni,Co)_2As$, mit mehr oder weniger Sulfiden von Fe, Pb, Cu, Sb, Zn und Ag gemengt oder verbunden. KERL (1523). — Von Halsbrücker Hütte, nach KERSTEN: 10.10% Pb, 1.25 Cu, 51.00 Fe, 14.90 Ni, 0.05 Ag, 20.10 As, 1.02 Schwefel. Von Muldner Hütte: 20.64% Pb, 22.65 Cu, 14.90 Fe, 6.82 Ni und Co, 4.91 Zn, 8.80 Sb, 19.88 As, 0.15 Ag, 1.19 S, Summe 99.94. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* **1887**, II, 14). Vom Unterharz, nach AHREND: 26.11% Pb, 44.56 Cu, 5.54 Fe, 1.63 Co. 0.71 Ni, 0.13 Ag, 12.98 As, 5.21 Sb, 2.86 S; nach JORDAN: 0.60% Pb, 5.68 Cu, 68.03 Fe, 1.67 Co, 6.51 Ni, 0.003 Ag, 5.04 As, 3.35 Sb, 7.81 Schwefel. Vom Rastofenschmelzen auf Clausthaler Hütte, nach BODEMANN: 67.18% Pb, Spur Cu, Spur Fe, 30.27 Sb, 1.48 S. Von Andreasberger Hütte, nach BODEMANN: 90.52% Pb, 0.34 Cu, 2.58 Fe, 0.14 Ag, 0.13 As, 1.24 Sb, 5.05 Schwefel. KERL. [Andere bei KERL.] Nach C. GUILLEMAIN (*Metall.* **7**, (1910) 595; *Techn. J. B.* **56**, (1910) 293), Herkunft nicht genannt, z. B. [andere a. a. O.]: 2.3% Pb, 7.3 Cu, 7.05 Ni und Co, 10.06 As, 5.5 Sb, 0.00005 Ag; 5.26% Pb, 8.26 Cu, 1.5 Ni und Co, 33.33 Fe, 9.12 As, 3.01 Sb, 5.56 S; 5.27% Pb, 10.32 Cu, 5.82 Ni und Co, 48.15 Fe, 13.9 As, 10.5 Sb; 8.4% Pb, 4.83 Cu, 2.00 Ni und Co, 28.1 Fe, 0.5 As, 1.5 Sb; 14.20% Pb, 7.88 Cu, 3.8 Ni und Co, 32.66 Fe, 22.7 As, 13.23 Sb, 4.6 Schwefel. — Die Bleispeisen werden im gerösteten Zustand mit Arsenkies, Schwerspat und quarzhaltigen Substanzen auf einen Ag und Cu enthaltenden Stein und eine konz. Speise mit größerem Gehalt an Ni und Co verschmolzen. KERL. Sie werden durch Verblassen abgeröstet und dann durch Verschmelzen im Schachtofen konzentriert. Man erhält eine Speise mit wesentlich höherem Gehalt an Ni und Co und gleichzeitig einen Teil des Ag und Pb als Metall, während Cu mit einem anderen Teil von Ag, Pb, Ni, Co in einen durch Zuschlag von armem Blei- oder Kupferstein erzeugten Stein übergeht. Eine Speise mit 9.9% Pb, 6.65 Cu, 48.5 Fe, 3.4 Ni und Co, 0.00021 Ag, 18.5 As, 3.4 Sb, 6.2 S gab beim Durchschmelzen im Schachtofen einen Stein mit 4.75% Pb, 8.15 Cu, 30.8 Fe, 11.25 Ni und Co, 0.00025 Ag, 20.6 As, 0.95 Sb. [Ueber das Raffinieren der Speise auf der Halsbrücker Hütte s. HÜBNER (*Z. B. H. Sal.*; *Techn. J. B.* **51**, (1905) 286).]

g) *Ofenbrüche.* — Die Ofenbrüche (Ansätze im Schachte oder Herde der Schmelzöfen) bestehen gewöhnlich aus PbS, enthalten aber öfter noch andere Sulfide, namentlich ZnS, FeS, Sb_2S_3, Ag_2S, auch wohl Oxyde und Metallsalze. KERL (1532). — Ofenbrüche der Oberharzer Bleiöfen, derb oder in Würfeln mit treppenförmig vertieften Begrenzungsflächen, oft mit schönen Anlauffarben, nach METZGER: 95.5% PbS, 3.2 FeS, Spur ZnS, 2.5 Sb_2S_3, Spur Ag_2S. Von Schemnitz, nach SCHEDA: 2.00% Pb, 1.26 Cu, 4.06 Zn, 30.12 Fe, 0.0009392 Au, 0.028357 Ag, 15.34 S, 47.97 Erden. Kristallinischer gelbbrauner Ofenbruch von der Viktor-Friedrichs-Hütte in Anhalt, nach RIENECKER: 13.78% PbO, 42.00 SiO_2, 40.53 FeO, 3.54 CaO. Ofengalmei von den Kommunion-Unterharzer Hütten, schmutzig grüne, dichte, schalige Massen, nach AHREND: 8.27% PbO, 80.29 ZnO, 0.23 CuO, 5.06 Fe_2O_3, 0.35 Al_2O_3, 1.42 SiO_2, 0.23 CO_2, 0.28 SO_3, 3.21 S. KERL.

h) *Flugstaub.* — [Vgl. S. 42 und BALLING (*Die Metallhüttenkunde, Berlin* **1885**. 161)]. — Vom Bleierzrösten auf Walter-Croneckhütte in Rozdzin, nach KOSMANN (*Z. B. H. Sal.* **31**, (1883) 223) 62.80% PbO, 3.20 ZnO, 25.80 SO_3, 0.08 Ag, 4.44 Fe_2O_3, 1.96 CaO, 1.50 CdO. Vom Blenderösten auf Godulahütte, nach KOSMANN: 14.486% PbO, 15.430 ZnO, 15.101 SO_3, 25.696 Fe_2O_3, 1.640 CaO. 2.449 CdO, 7.423 Al_2O_3, 1.065 MgO, 0.604 As_2O_3, 10.976 Unl. BALLING. [Andere a. a. O.] Von den Oberharzer Hütten: 34.8% Pb, 18.0 PbO, 2.9 Pb_2SiO_4. 1.0 Zn, 1.5 ZnO, 3.0 As und Sb, 1.0 Fe_2O_3, 4.5 Al_2O_3, 12.3 SiO_2, 7.8 S, 2.8 SO_3, 2.5 Kohlenstoff. Von den Unterharzer Hütten: 20.26% PbO, 28.90 ZnO, 0.72 CuO, 0.07 Ag, 0.45 CaO, 5.43 S, 18.14 unl. Rückstand, 9.58 Glühverlust. Von der Emser Hütte z. B.: 60.48% Pb, 3.17 Zn, 0.24 As, 0.42 Sb, 0.003 Fe, 2.12 Fe_2O_3 und Al_2O_3, 1.15 CaO, 6.22 S, 14.78 SO_3, 8.00 Kohlenstoff. Von den Freiberger Hütten: 35.2% Pb, 5.28 Zn, 1.30 CdO, 28.3 As, 1.57 Al_2O_3, 1.01 CaO, 0.25 MgO, 6.19 SiO_2, 3.38 SO_3, 1.17 Kohlenstoff. SCHNABEL (556). [Andere bei SCHNABEL.] Von den Halbhochöfen der Muldner Hütte in Freiberg: 27.9% PbO, 13.0 $PbSO_4$, 3.0 Fe_2O_3, 49.5 ZnO, 2.1 As_2O_3. Von der Hütte in Mechernich: 37.60% PbO,

49.45 $PbSO_4$, 0.50 Fe_2O_3, 0.16 CuO, 0.56 Sb_2O_3, 1.24 $CuCO_3$, 0.40 $MgCO_3$, 0.01 Al_2O_3, 0.87 SiO_2. KERL (1539). [Andere bei KERL.] — Verarbeitung des Flugstaubs s. S. 42. Ferner: THE SULPHIDES REDUCTION Co. (*D. R.-P.* 128534 *Techn. J. B.* **48**, (1902) 213); auf der Hütte San Jacinto in Spanien: F. MOLDENHAUER (*Schweiz. polyt. Z.* **8**, 186; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, 89; *Techn. J. B.* **9**, (1863) 184).

i) *Bleirauch.* — Bleirauch aus Trockenkondensatoren in Gestalt einfacher Kanäle: 43.99% $PbSO_4$, 15.88 $ZnSO_4$, 3.75 $FeSO_4$, 31.25 Kohle usw., 5.25 freie H_2SO_4. M. A. FALLIZE (*Rev. univ.* **3**, 367; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **21**, 382; *Techn. J. B.* **8**, (1862) 181). Vom Gewölbe der Kondensationskammer der Krummöfen in Pontgibaud: 66.5% PbO, 12.0 ZnO, 1.1 As_2O_3, 17.0 SO_3. KERL (1538). Aus der Ventilatorkammer der Krummöfen bei Pontgibaud: 3.7% PbO, 13.0 $PbSO_4$, 3.1 ZnO, 1.5 As_2O_3, 8.9 S, 55.4 Blei. KERL. Von der Vorwand der Halbhochöfen in Freiberg (Sublimat): 1.5% PbO, 95.0 ZnO, 1.5 SiO_2; in Pontgibaud: 80.1% PbO, 9.0 $PbSO_4$, 4.1 As_2O_3, 4.9 SiO_2. Von den Flammöfen in Pontgibaud, nach BERTHIER: 11.0% PbO, 60.0 $PbSO_4$, 12.0 Fe_2O_3, 15.0 ZnO, 2.0 As_2O_3; nach RIVOT: 39.0% $PbSO_4$, 35.0 $PbCO_3$, 2.7 ZnO, 1.5 As_2O_3, 2.2 $ZnSO_4$, 4.5 PbS, 13.2 Al_2O_3 und SiO_2. Von englischen Flammöfen: 47.62% PbO, 4 bis 3 Fe_2O_3, 1.6 ZnO, 6 bis 4 CaO, 5 bis 1 PbS, 27 bis 26 SO_3. Von Kärnthner Flammöfen: 66.0% PbO, 0.5 Fe_2O_3, 4.5 ZnO, 1 bis 2.3 SiO_2, 27 bis 28 SO_3. KERL. [Andere ebenda.] Von geschm. Schlacke: 14.64% PbS, 21.64 PbO, 1.70 SiO_2, 1.0 Fe_2O_3, 21.0 ZnO, 1.60 SO_2, 0.60 CaO, 0.18 As_2O_3, 1.20 Al_2O_3, 0.60 K_2O, 0.85 Na_2O, 24.80 Kohle, Spuren NH_3. M. W. ILES (*Eng. Min. J.* **68**, (1899) 729; *Techn. J. B.* **46**, (1900) 171). — Der Bleirauch wird gewöhnlich mit CaO oder Ton eingebunden und bei anderen Schmelzprozessen zugesetzt; in England im Schlackenherd verschmolzen. BALLING (142). — *Verdichtung*: F. MOLDENHAUER (*Schweiz. polyt. Z.* **8**, 186; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, 89; *Techn. J. B.* **9**, (1863) 184), J. R. HANNAY (*D. R.-P.* 151863; *Techn. J. B.* **50**, (1904) 246), K. FRIEDRICH (*Metall.* **3**, 747; *Techn. J. B.* **52**, (1906) 249; *D. R.-P.* 199105; *Techn. J. B.* **54**, (1908) 313). Hüttenrauchfrage in Nordamerika: C. SCHIFFNER (*Metall.* **5**, 169; *Techn. J. B.* **54**, (1908) 313).

k) *Anodenschlamm.* — Von dem Verf. nach KEITH: 23.97% Pb, 11.20 Bi, 14.44 Cu, 29.70 Sb, 18.435 Ag, Spur Fe, 0.090 Ni, 1.80 Zn, Summe 99.635. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* **30**, 81; *Techn. J. B.* **28**, (1882) 156). — Von dem Verf. nach BETTS, aus Trail (British Columbia): 9.75% Pb, 4.91 As, 35.71 Sb, 1.40 Cu, 222.9 Unzen Ag in 1 t, 180.35 Unzen Au in 1 t; oder 12.6 Pb, 2.2 As, 24.6 Sb, 6.6 Cu, 3397.00 Unzen Ag, 81.99 Unzen Au in 1 t. L. WHITEHEAD (*Mines Min.* **25**, 285; *Techn. J. B.* **51**, (1905) 294). — *Verarbeitung*: Nach L. WHITEHEAD wird der Anodenschlamm gekocht mit wss. NaOH, um etwa die Hälfte des Sb zu lösen, und mit 15%ig. H_2SO_4, um Cu, Fe und Bi zu lösen, darauf mit Na_2CO_3 und K_2CO_3 geschmolzen. Das von der Schlacke getrennte Metall von 900 Feingehalt wird in bekannter Weise durch H_2SO_4 geschieden. Nach G. BETTS (*Electrochem. Ind.* **4**, (1905); *Metall.* **2**, (1905) 473) wird der Anodenschlamm in saure Sulfat-Lsg. (4% bis 5% Fe als $Fe_2(SO_4)_3$, 0.5% bis 1% als $FeSO_4$, 1% Cu als $CuSO_4$ und 4% bis 6% freie H_2SO_4) eingetragen, welche vorher in einem mit Pb ausgekleideten Bottich durch Dampfstrahlgebläse und Luft unter Zuschlag von CuO, Kupferhammerschlag und ähnlichem Cu-haltigem Material aufgerührt wurde. Pb, Cu, Ag setzen sich zu Sulfaten um; As, Sb und Bi werden in Oxyde umgewandelt. Fe und Cu werden am besten in einer Filterpresse ausgewaschen, und die Lsgg. auf $FeSO_4$ und Elektrolyt-Cu verarbeitet. As_2O_3, das sich in ungefähr 10 T. der h. und 100 T. der k. Lsg. löst, wird dabei zum großen Teil durch Kristallisation ausgebracht. Der Filterpreßkuchen von Ag_2SO_4, $PbSO_4$, Bi_2O_3, Sb_2O_3 und Au wird in mit Pb ausgelegten Bottichen unter Einblasen von Luft mit einer wss. Lsg. von 2% bis 4% H_2SO_4 und 12% bis 15% HFl behandelt. Vom Sb werden in 4 bis 5 Stunden ungefähr 95% gelöst. Sb wird elektrolytisch gefällt. Der Rückstand wird getrocknet, mit 15% bis 33% seines Gew. NaOH gemischt und auf güldisches Ag verschmolzen. Das Ag, das noch das Bi des Schlammes enthält, wird elektrolytisch geschieden.

l) *Künstliche Produkte.* — In einer Vertiefung auf der Sohle eines Ofens, in dem Bleierze niedergeschmolzen waren, fanden sich kleine glänzende Platten und Prismen des rhombischen Systems mit 66.9% Pb, 11.3 Cu, 11.2 Sn, 3.7 Sb, 0.8 Fe, 2.1 Si, 0.5 Schwefel. A. FRENCH (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 36; *Techn. J. B.* **35**, (1889) 299).

C. *Varietäten der Handelsmarken.* a) *Kristalle.* — [S. a. Vorkommen (S. 5).] — α) *Darstellungs- und Bildungsweisen.* — 1. Kristallisiert aus dem Schmelzfluß in Oktaëdern [s. a. S. 59]. ROMÉ DE L'ISLE (*Kristallogr.* **3**, (1783) 363); HAÜY (*Miner.* **3**, (1804) 453); PAJOT (*Obs. sur la phys.* **38**, (1791) 52); MONGEZ, MARX (*Schw.* **57**, (1829) 193); BRAUNSDORF (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 120); nach C. HINTZE (*Handbuch der Mineralogie, Leipzig* **1904**, I, **1**, 338). Kristalle werden leicht erhalten, wenn man die obere Decke der zur Hälfte erstarrten

Schmelze durchstößt und die fl. M. abfließen läßt. MARX. Kristalle bis zu 4 mm Kantenlänge werden gewonnen, wenn man eben fl. Pb in die Ecke eines Pappkastens gießt und, sobald es teilweise zu erstarren beginnt, den noch fl. Teil durch Neigen des Kästchens in eine andere Ecke abfließen läßt. STOLBA (*Dingl.* **164**, (1862) 371; *J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 180; *C.-B.* **1862**, 444; *J. B.* **1862**, 173). — 2. Durch Reduktion von $PbCl_2$ mit H_2S bei Rotglut. DUROCHER (*Compt. rend.* **32**, (1851) 823). — 3. Pb wird in eine mit W. überlagerte Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ getaucht. Kleine glänzende Kristalle. WÖHLER (*Ann.* **85**, (1853) 253). — 4. Man gießt einen kleinen flachen Knopf von reinem Pb, legt ihn so in einen Eierbecher, daß zwischen dessen Wand und der unteren Metallfläche möglichst wenig Zwischenraum ist, und läßt 5 % bis 10 % ig. HNO_3 24 bis 48 Stdn. einwirken. Nach dem Waschen mit W. wird man gewöhnlich u. Mk. die kleinen glänzenden Kriställchen des Pb zwischen den allgemeinen quadratischen und hexagonalen Feldern bemerken. Sie dürften durch elektrolytische Ausscheidung des Metalls entstehen, das von der Oberseite unter Berührung von HNO_3 und $Pb(NO_3)_2$ gel. und an der Unterfläche, wo es nur mit $Pb(NO_3)_2$ in Berührung ist, wieder abgesetzt wird. MIERS, HARTLEY u. DICK (*Z. Kryst.* **31**, 583; *C.-B.* **1899**, II, 786). — 5. Durch elektrolytische Zers. von Bleisalz-Lsgg. entstehen baumförmige Kristallgestalten (*Arbor Saturni*). Bei größerer Stromdichte bilden sich reguläre Oktaëder, bei geringer blätterartige, vermutlich dem monoklinen System angehörende Kristalle. Letztere Modifikation entsteht leichter aus Bleizucker als aus $Pb(NO_3)_2$ und leichter aus konz. als aus verd. Lsg. Sie wird leicht in mehrere cm langen dünnen Streifen und gefiederten Blättchen erhalten. Die erstere tritt in sehr zierlichen oktaëdrischen Skeletten auf. Der Uebergang der einen Ausscheidung in die andere bei langsamer Aenderung der Stromintensität findet sprungweise statt und bei gleichmäßiger Verteilung des Stromes auf verschiedene Spitzen an diesen gleichzeitig. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 277). — 6. Man elektrolysiert H_3PO_4 oder andere Säuren mit geringer Stromdichte zwischen Pb-Elektroden. ELBS u. RIXON. [Näheres S. 25, unten.]

β) Hüttenprodukte aus dem Schmelzfluss. — B. von Kristallen erwähnen NÖGGERATH (*Schw.* **44**, (1875) 252); LEONHARD (*Hüttenerzeugnisse, Stuttgart* **1858**, 343); HAUSMANN (*Ges. Wiss. Götting.* **4**; *J. B.* **1850**, 26); SANDBERGER (*Jahrb. Ver. Naturk. Nassau* **9**, (1854) II, 40); IHLE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **17**, (1858) 123); nach HINTZE.

b) *Schwammiges Blei.* — 1. $PbSO_4$ oder PbO, das in verd. H_2SO_4 taucht, wird leitend mit Fe verbunden. H. N. WARREN (*Chem. N.* **74**, 144; *J. B.* **1897**, 922). — 2. Man macht Bleioxyde mit W. oder verd. H_2SO_4 oder Salz-Lsgg. mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln zu Pasten an, schmiert diese in stromleitende Träger ein, trocknet und reduziert elektrolytisch in sehr verd. H_2SO_4. [S. a. unter $PbSO_4$.] — 3. Man reduziert PbO_2 elektrolytisch in verd. H_2SO_4. — 4. Bei der Elektrolyse von Bleisalz-Lsgg. entsteht häufig Bleischwamm. [Näheres s. unter „Allgemeines über Pb-Verbb.".] — 5. Auf Kathoden aus Pb bildet sich bei Elektrolyse von w. mäßig konz. H_2SO_4 mit hoher Stromdichte fest haftender grauer Schwamm. HABER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1889) 438).

c) *Pulvriges Blei.* — 1. Fl. Pb wird auf einer Scheibe von 25 ccm Durchmesser gegossen, die sich in einer horizontalen Ebene 2000 mal in der der Minute dreht. Der feine Regen von Metalltröpfchen wird in einem eine geringe Schicht W. enthaltenden Bassin aufgefangen, wodurch das Aneinanderhaften der Metallteilchen verhütet wird. ROSTAING (*Répert. chim. appl.* **1**, (1858) 91; *Polyt. C.-B.* **1859**, 305; *D. Gewerbeztg.* **1859**, 226; *Techn. J. B.* **5**, (1859) 126). — 2. Man bläst einen starken Strom warmer Luft oder überhitzten Dampfes auf einen feinen Strahl von geschm. Blei. [Siehe ELEKTRIZITÄTSGES. GELNHAUSEN (*D. R.-P.* 70348 (1892)); L. CREVELING (*Am. P.*

665827 (1900).] Das Prod. wird weiter mit sich schnell bewegenden Schlagstiften behandelt. UNION LEAD AND OIL CO. (*D. R.-P.* 152695 (1902)).

d) *Schwarzes Blei.* — Entsteht durch Fällung von Pb auf Zn. Die Oberfläche eines Zinkzylinders wird einen Augenblick mit einem Pinsel berührt, der mit einer verd. Lsg. von Bleiacetat getränkt ist. W. SPRING u. C. VAN AUBEL (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 479).

e) *Kupferrotes Blei.* — Bei der Elektrolyse von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. entstehen an der Kathode zuweilen kupferfarbene Blättchen. WÖHLER (*Ann., Ergänz.-Bd.* 1862, 135; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **21**, 392; *Techn. J. B.* **8**, (1862) 182). Die kupferrote Farbe ist vermutlich eine Anlauffarbe, die von einer dünnen Schicht einer fremden Substanz herrührt. STOLBA (*J. prakt. Chem.* **94**, 1141; *Techn. J. B.* **11**, (1865) 208).

f) *Pyrophores Blei.* — Durch Reduktion von Bleitartrat bei möglichst tiefer Temp. VAN RIJN (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 1).

g) *Elektrisch zerstäubtes und kolloides Blei.* — 1. Bei der Elektrolyse stark verd. Mineralsäuren findet bei hohen Stromdichten eine Zerstäubung des Pb an der Kathode statt, um so leichter, je verd. die Säure und je höher die benutzte Spannung ist. Die Zerstäubung erfolgt noch leichter in alkal. Lsg. Rauhe Oberfläche und lockere Schicht begünstigen sie. G. BREDIG u. F. HABER (*Ber.* **31**, (1898) 274). Durch den Gleichstromlichtbogen bei 30 Volt Bogenspannung und 6.5 Amp. Spez. Leitfähigkeit des Hydrosols 15.0×10^{-6}. Wanderungsgeschwindigkeit des Pb im Hydrosol für einen Spannungsabfall von 1 Volt auf 1 cm 12.0×10^{-5} cm/Sek. Potentialdifferenz zwischen Pb-Teilchen und W. + 0.018 Volt. BURTON (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 425). — 2. Durch den Gleichstromlichtbogen erhält man zwischen Fe- oder Zn-Drähten, von denen der kathodische mit einem elektrolytischen Beschlag von Pb versehen ist, braunes Hydrosol. J. BILLITZER (*Ber.* **35**, (1902) 1933). — 3. Zerstäubung mit ultraviolettem Licht: Das Pb, dessen Oberfläche von Oxydschichten befreit sein muß, wird in eine flache Schale gelegt, mit dem Dispersionsmittel bedeckt und von oben her in einer Entfernung von einigen cm der Strahlung einer Heraeus'schen Quarzglas-Hg-Bogenlampe ausgesetzt. Nach wenigen Minuten zeigt die Fl., im Ultramikroskop betrachtet, das charakteristische Aussehen einer kolloiden Lsg. Pb zerstäubt sehr leicht zu kolloider Lsg. In W. wird schon nach fünf Minuten eine milchige Fl., die wahrscheinlich kolloides $Pb(OH)_2$ enthält, gewonnen. THE SVEDBERG (*Ber.* **42**, (1909) 4376). — 4. Bleimethylalkosol. α) Darst. wie bei (1). Spez. Leitfähigkeit 10.0×10^{-6}. Wanderungsgeschwindigkeit des Pb 22×10^{-5} in der Sekunde. Potentialdifferenz zwischen Pb-Teilchen und Methylalkohol + 0.044 Volt. BURTON. β) Man zerstäubt Bleifolie, die in Methylalkohol suspendiert ist, unter Verwendung von Elektroden aus schwer zerstäubbarem Material (Fe, Al) und etwa 110 Volt. Das Pulver zerstäubt unter lebhafter Bewegung der Metallteilchen und intensiver Funken-Entw. an der ungeheuer großen Oberfläche. Die Stromstärke ist sehr gering, mit den gewöhnlichen Ampèremetern kaum meßbar. Im durchfallenden Lichte tiefbraun, im reflektierten blauschwarz. THE SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3617, 3620; *Ark. Kem. Min.* **2**, (1905) Nr. 14, 6). — 5. Bleiäthylalkosol. α) Darst. wie bei 1). Spez. Leitfähigkeit 2.3×10^{-6}. Wanderungsgeschwindigkeit des Pb im Aethylalkohol 4.5×10^{-5} in einer Sekunde für den Spannungsabfall von 1 Volt auf 1 cm. Potentialdifferenz zwischen Pb-Teilchen und Methylalkohol + 0.023 Volt. BURTON. β) Zerstäubung mit ultraviolettem Licht nach (2). Nach 5 Minuten eine schöne kolloide Pb-Lsg. THE SVEDBERG. — 6. Bleiisobutylalkosol. α) Die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite, mit parallel geschaltetem Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche, wird zu Elektroden von schwer zerstäubbarem Metall (z. B. Al) geführt, die in das Dispersionsmittel tauchen, und zwischen denen sich das zu zer-

stäubende Pb granuliert oder als zerschnittener Draht befindet. Im durchfallenden Lichte braun, im reflektierten schwarz; unbegrenzt haltbar. THE SVEDBERG (*Ber.* **39**, (1906) 1712; *Ark. Kem. Min.* **2**, (1906) Nr. 21, 11). *β*) Zerstäubung mit ultraviolettem Licht nach (2); ebenso in Aethyläther, Aceton, Aethylacetat und Amylacetat. Verss. mit diesen Dispersionsmitteln, sowie weitere Verss. mit W. und Aethylalkohol ergaben, daß die Anzahl und Größe der Teilchen in verschiedenen Fällen sehr verschieden ausfallen kann, und daß die Zerstäubung überhaupt von der Natur des Dispersionsmittels abhängt. Es gelang, Sole mit in hohem Grade gleich großen und sehr kleinen Teilen herzustellen, die in lebhafter BROWN'scher Bewegung begriffen waren. THE SVEDBERG.

h) *Allotropes Blei.* — Bestt. der Potentialdifferenz zwischen den beiden LEHMANNschen „Modifikationen" [s. (5) unter a, *α*) (S. 56)] ergaben, daß die beiden Formen sich lediglich im Kristallhabitus unterscheiden. E. COHEN u. K. INOUYE (*Chem. Weekbl.* **7**, 454; *Z. physik. Chem.* **74**, 202; *C.-B.* **1910**, II, 441). — Elektrolysiert man ein Gemisch gleicher Mengen Alkaliplumbit und -plumbat zwischen Walzbleiplatten bei 15° mit hoher Stromdichte (z. B. 2 Amp./qdm und mehr), so erhält man graue matte Kristalle von allotropem Blei, während bei geringer Stromdichte gewöhnliches Blei in silberweißen glänzenden Kristallen sich abscheidet. Die Grenzstromdichte hängt von der Natur des Elektrolyten, seiner Konz., der EMK. an den Elektroden und von der Temp. ab. CH. JEANTAUD (*Engl. P.* 52, (1906); *C.-B. Accumul.* **7**, (1906) 266). Das allotrope Blei hat gegenüber dem gewöhnlichen geringeres At.-Gew., höhere Wertigkeit, also kleineres elektrochemisches Aeq., größere Verb.-Wärme und demnach höhere EMK. JEANTAUD; G. ROSSET (*C.-B. Accumul.* **6**, (1905) 75). Auf die beschriebene Weise wird ein Blei erhalten, das sich vom gewöhnlichen weder durch elektrochemisches Aeq. noch durch EMK. unterscheidet. X. [ungenannter Autor] (*C.-B. Accumul.* 8, (1907) 61). Die mit allotropem Blei hergestellten Akkumulatoren haben besondere Vorzüge, ROSSET; nicht. X. (*C.-B. Accumul.* **7**, (1906) 305).

i) *Radioaktives Blei.* — Das Pb selbst ist nicht radioaktiv, wie früher angenommen wurde. Die Radioaktivität rührt, je nach der Herkunft, von wechselnden Mengen RaO her, die mit der Zeit RaE und RaF erzeugen. Das Pb vermag das RaD stark anzureichern; zwischen „aktivem" und gewöhnlichem Pb bestehen nur graduelle Unterschiede. Es liegt wahrscheinlich eine reine *α*-Strahlung vor. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Physikal. Z.* **9**, 289; *C.-B.* **1908**, I, 1967). Eine Isolierung des RaD aus dem Pb gelingt nicht. H. HERCHFINKEL (*Rad.* **7**, 198; *C.-B.* **1910**, II, 1030). — Uebrige Literatur: K. A. HOFMANN u. STRAUSS (*Ber.* **33**, (1900) 3126; **34**, (1901) 8, 903, 3033); F. GIESEL (*Ber.* **33**, (1900) 3569; **35**, (1902) 105); K. A. HOFMANN u. WÖLFFL (*Ber.* **35**, (1902) 692; **36**, (1903) 1040); K. A. HOFMANN (*Ber.* **35**, (1902) 1453; **33**, (1904) 2193); KORN u. STRAUSS (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1312); Cl. WINKLER (*Ber.* **37**, (1904) 1657); A. DCHIRME (*Compt. rend.* **139**, (1904) 281); C. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 636); K. A. HOFMANN, GONDES u. WÖLFFL (*Ann. Phys* [4] **15**, (1904) 615); BOLTWOOD (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 599); J. DANYSZ FILS (*Compt. rend.* **143**, (1906) 232); J. ELSTER u. H. GEITEL (*Physikal. Z.* **8**, (1907) 273); K. A. HOFMANN, WÖLFFL u. EBERT (*Ber.* **40**, (1907) 2425); J. C. MC LENNAN (*Physikal. Z.* **8**, (1907) 556; **9**, (1908) 440); H. GEITEL (*Physikal. Z.* **8**, (1907) 776); C. S. WRIGHT (*Phil. Mag.* [6] **17**, (1909) 295); M. LEVIN u. R. RUER (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 576).

VI. Eigenschaften. A. *Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter.* a) *Atom.* — At.-Gew. für 1912: 207.10 (O = 16). Internat. Atomgew.-Kommission nach deren erstem Bericht durch F. W. CLARK, W. OSTWALD, T. E. THORPE (*Ber.* **42**, (1909) 11; *Z. physik. Chem.* **65**, (1909) 385). BAXTER u. WILSON (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 174; *J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 187) fanden diesen Wert durch Best. des Cl-Gehalts in $PbCl_2$ als AgCl. 15 Analysen ergaben im Mittel 207.190 (Ag = 107.93) oder 207.09 (Ag = 107.88). — Aeltere Angaben: 206.9 (O = 16). Ber. der Kommission durch H. LANDOLT, W. OSTWALD, K. SEUBERT (*Ber.* **31**, 12761; *J. B.* **1898**, 11). 206.92 (O = 16), 205.36 (H = 1). 4. jährlicher Ber. des Komitees über Atomgewichte durch F. W. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 359; *J. B.* **1897**, 7). 204.9042 (O = 16), 207.060 (O = 16.0122), ber. nach den Unters.-Ergebnissen von STAS, J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1894**, 328; *J. B.* **1895**, 5). 206.95 (O = 16), seinerzeit am sichersten. F. W. CLARK (*Chem. N.* **63**; *J. B.* **1891**, 79). 206.91 (O = 16). W. A. NOYES (*Ber.* **24**, 238; *J. anal. appl. Chem.* **5**, 36; *J. B.* **1891**, 81, 238). 206.91, mit der Schwankung 0.05 (am $PbSO_4$ und $Pb(NO_3)_2$). J. D. VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, 499; *Chem. N.* **54**, 52; *J. B.* **1886**, 43). 206.919 ± 0.014 [ber. von OSTWALD; 206.802, ber. von BRAUNER; 206.9984 (O = 16.0162, N = 14.0054), ber. von DUBREUIL (*Bull. soc. chim.* [4] 5, 341; *C.-B.* **1909**, I, 1955)], durch Umwandlung von Pb in $Pb(NO_3)_2$ aus 10 Verss. STAS (*Unterss. über die Gesetze der chem. Proport.*; deutsch von ARONSTEIN, *Leipzig* **1867**); OSTWALD (*Lehrb. allgem. Chem.*, *Leipzig*

1903, I, 41). 206.914 ± 0.009 [ber. von OSTWALD; 206.929 ber. von BRAUNER (*Abegg-Auerbach, Handb. anorg. Chem.*, III, 2, *Leipzig* **1909**, 613); 206.9971 (O = 16.0250, S = 32.0062), ber. von DUBREUIL], durch Umwandlung von Pb in $PbSO_4$ aus 6 Verss. STAS. 207.46 [ber. von OSTWALD; 206.88, ber. von BRAUNER] durch Best. des Cl im $PbCl_2$ mit Ag, aus 5 Verss. (Best. von $PbCl_2 : 2Ag$). DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 129). 206.97 [ber. von OSTWALD; 206.80, ber. von BRAUNER], durch Best. des Cl im $PbCl_2$ mit Ag, aus 4 Verss. MARIGNAC (*Oeuvres Compl.* **1**, (1858) 574; *Bibl. univ.* **1858**, 186) [206.85 ber. von BRAUNER aus 3 Verss. (Best. von $PbCl_2 : 2AgCl$)]. 207.36, durch Reduktion von $Pb(NO_3)_2$ zu PbO, aus 4 Verss. ANDERSON u. SVANBERG (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 254; *J. prakt. Chem.* 27, (1843) 38). Durch Umwandlung von Pb in $PbSO_4$, aus 2 Verss. 207.02 [ber. von OSTWALD; 207.05, ber. von BRAUNER]. TURNER (*Phil. Trans.* **1833**, 527). 206.89 [ber. von OSTWALD, 207.64 ber. von BRAUNER], durch Umwandlung von PbO in $PbSO_4$, aus 7 Verss. TURNER. 206.45, ber. von BRAUNER auf Grund der von BERZELIUS (*Gilb.* **37**. (1811) 252; *Lehrb.*, 5. Aufl., **3**, 1197) aus 3 Verss. durch Oxydation von Pb mit HNO_3 und Glühen des Abdampfrückstandes gef. Verhältniszahlen. 209.89, ber. von BRAUNER aus 2 Verss. nach BERZELIUS: Oxydation von PbS mit Königswasser (Best. von $PbS : PbSO_4$); 207.35, aus 1 Vers.; 206.97, aus 4 Verss.; 207.61, aus 2 Verss., ber. von BRAUNER nach BERZELIUS: Auflösen von Pb in HNO_3 und Abdunsten mit H_2SO_4 (Best. von $Pb : PbSO_4$); 207.98, ber. von BRAUNER aus 1 Vers.; 207.51, aus 3 Verss. nach BERZELIUS: Umwandlung des PbO in $Pb(NO_3)_2$ und dann in $PbSO_4$ (Best. von $PbO : PbSO_4$); 207.06, ber. von BRAUNER aus 9 Verss. von BERZELIUS: Reduktion von sehr reinem, durch Glühen von basischem Nitrat dargestelltem PbO im H-Strom. Nach CLARK ist das Verhältnis aller 9 Verss. im Mittel Pb : O = 92.8271 : 7.1729. BRAUNER.

b) *Molekül.* — Mol.-Gew. bei 1870° 210 bis 239. H. VON WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.* **56**, 320; *C.-B.* **1908**, I, 339). In seinen Amalgamen einatomig. RAMSAY (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 359); G. MEYER (*Z. physik. Chem.* **7**, (1891) 477).

c) *Wertigkeit.* — Ist ein-, zwei- und vierwertig. Die Existenz von einwertigen Ionen konnte direkt nach der Zirkulationsmethode von BOSE (*Z. Elektrochem.* **13**, 477; *C.-B.* **1907**, II, 781) nachgewiesen werden, da eine heiße Bleisalz-Lsg. Pb auflöst und in der Kälte wieder abgibt. Dementsprechend bildet ein Bleistück, das auf zwei verschiedene Tempp. gehalten wird, in einer Bleisulfat-Lsg. eine Thermokette, deren Wrkg. in der Abscheidung von schwammigem Pb auf den kalten Oberflächen besteht. H. G. DENHAM u. A. J. ALLMAND (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 14; *J. Chem. Soc.* **93**, 424; *C.-B.* **1908**, I, 2136). Das Pb folgt als zweiwertiges Ion dem FARADAY'schen Gesetz. Aus der Größe des Mol.-Gew. von Bleimethyl [s. Blei und Kohlenstoff] ergibt sich die Vierwertigkeit des Pb. — (Von den Eigenschaften des vierwertigen Pb ist noch wenig bekannt.) — W. ESCH (*Chem. Ztg.* 27, 297; *C.-B.* **1903**, I, 945) entwickelt eine eigene Theorie, die sich auf die Existenz der Trisulfatometableisäure, $H_2Pb(SO_4)_3$, gründet.

d) *Charakter.* — Im periodischen System hat das Pb seinen Platz in der 10. Reihe, 4. Gruppe, zwischen Tl und Bi. Nach A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **48**, 594; *J. B.* **1859**, 201) ist es mit den Erdalkalimetallen in eine Gruppe zu stellen. Nach E. W. WETHERELL (*Chem. N.* **90**, (1904) 271; *C.-B.* **1905**, I, 140) hat das Pb einen Begleiter, der das Atom.-Gew. und damit die Eigenschaften so verändert, daß es scheinbar nicht an richtiger Stelle im periodischen System steht. Der Einfluß ist groß. Pb sollte das Atom-Gew. 204 haben.

B. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Struktur.* — Kubische Kristalle, regelmäßige Oktaeder. BRAUNSDORF (*J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 120). [S. a. S. 55.] MONGEZ erhielt beim langsamen Erkalten des Pb vierseitige Pyramiden; MARX (*Schw.* **57**, (1829) 293) dieselben farrenkrautartigen Gebilde, in denen NH_4Cl kristallisiert, wenn er größere Mengen geschm. Pb zur Hälfte erstarren ließ und das noch fl. Pb nach Durchbrechung der Decke abgoß. [Abbildungen bei W. CAMPBELL (*Metall.* **4**, (1907) 329).] STOLBA (*Dingl.* **164**, 371; *J. B.* **1859**, 201) konnte auf dieselbe Art wie bei Zink [ds. Handb. IV, **1**, 6] das Pb in vollkommen ausgebildeten, mit den Spitzen oder Kanten zusammenhängenden Oktaedern kristallisiert erhalten. In derselben Form fand es HAUSMANN (*Ges. Wiss. Götting.* **4**; *J. B.* **1850**, 26) als Hüttenprodukt und IHLE (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **17**, (1858) 123; *J. B.* **1859**, 201) in der Höhlung eines Bleigußstücks. KAHLBAUM (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 278) erhielt durch Sublimation schöne spiegelnde Kristalle {111}, {100} (ersteres vorherrschend). Gewöhnlich weist das aus dem Schmelzflusse erstarrende Metall recktwinklige dendritische Wachstumsformen auf, selten deutliche Hexaeder. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle und Legierungen, Hamburg und Leipzig* **1894**, 58). Die Oberfläche der Barren des Handels zeigt

sehr oft charakteristische Dendriten, besonders in der Richtung der Längsachse. Durch Aetzen wird leicht körniges Gefüge bloßgelegt. Beim Aetzen einer Schnittfläche sieht man dendritische Wachstumsformen von den Seiten und in geringerem Maße von der Oberfläche aus, während in der Mitte, bis zu der die kühlende Wrkg. nicht reichte, die Körner mehr oder weniger gleichmäßige Dimensionen haben. An kleinen Barren, die mit Essigsäure oder HNO_3 tief geätzt sind, treten die Gruben, welche die in jedem Korn gleich orientierten Tetraeder bei ihrer Auflösung hinterlassen haben, deutlich hervor. Gute Gefügeproben erhält man (außer nach dem obigen Verf., das Kristallskelette von fast derselben guten Ausbildung wie die derjenigen in den Lunkern von Stahlblöcken liefert) durch Gießen dünner Platten auf Steinunterlagen und Unters. der Bodenflächen. Die größeren Körner zeigen ein feines dendritisches Gefüge, in dem die sekundären Körner parallel zu einer der beiden rechtwinklig zueinander stehenden Hauptachsen angeordnet sind. Tempern bewirkt ein Anwachsen der Körner; es werden mit großer Geschwindigkeit bei 20° ungewähnlich große Kristalle hervorgerufen, unter denen viele Verwachsungen vorkommen. [Mikrophotographien im Original.] [Wrkg. mechanischer Beanspruchungen unter f).] Campbell. Pb, das einige Zeit in verd. HNO_3 gelegen hat, bedeckt sich an der Unterseite, wahrscheinlich durch elektrolytische Ausscheidung, mit winzigen Kriställchen der Kombination a{100}, d{110}, o{111}, m{311}, die teils nach einer tetragonalen, teils nach einer trigonalen Achse verlängert sind und daher als hexagonale Prismen erscheinen. Miers (*Z. Kryst.* 31, (1899) 583; *Miner. Mag.* 12, (1899) 113). In Pajsberg und Långbanshyttan natürliche Kristalle mit {111}, {100}, {110}. G. Flink (*Ark. Kemi Min.* 3, (1908) Nr. 11, 1; *Z. Kryst.* 48, (1911) 527). — Die aus Pb-Lsgg. durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Wachstumsformen (Bleibaum) bestehen zum Teil aus parallel gestellten Oktaedern, zum Teil aus einer blätterigen (monoklinen?) Modifikation, je nach der Stromstärke [vgl. S. 56]. O. Lehmann (*Z. Kryst.* 17 (1890) 274). Die Vegetation ist stets der Anode zugewandt. J. Schidlowsky (*J. russ. phys. Ges.* 9, 50; *Wied. Ann. Beibl.* 1, 296; *J. B.* 1877, 167). — Aus bleireichen Amalgamen erhielt Puschin (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 244) rechtwinkelig gestrickte Pb-Aggregate. — Unter der Einw. starken Druckes konnten J. A. Ewing u. Rosenhain (*Trans. Roy. Soc.* [A] 193, 353; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 170; *Bull. soc. franç. minér.* 23, 228; *C.-B.* 1901, I, 361; II, 759) sekundäre Zwillinge erzeugen, die sich auf polierten Flächen durch die verschiedene Richtung der Gleitflächen kundgaben. Bei dem auf Glas erstarrten Blei tritt der Aufbau aus Kristallkörnern ohne Aetzung schon gut hervor. Infolge des Pressens erfolgen Verschiebungen in den Körnern, die zu Gleitstreifen führen. Ewing u. Rosenhain. Die Deformation des Pb findet durch Gleitung nach den Oktaederflächen statt. Humfrey (*Trans. Roy. Soc.* 200, (1903) 225; *Z. Kryst.* 41, (1901) 388). — Bei gewöhnlicher Temp. entsteht durch Biegen ein faseriger weißer Bruch. Der des unreinen, besonders des Sulfide enthaltenden Bleies ist körnig. Wird ein Bleiblock allmählich bis nahe zum Schmp. erhitzt und dann durch Hammerschläge zerbrochen, so zeigt er eine deutlich kristallinische, bei reinem Metall unregelmäßig prismatische, bei weniger reinem ins Faserige übergehende Textur. Die Achsen der Prismen oder Fasern stehen senkrecht zur Oberfläche. Baker (*Pract. Mechanic's J.* [2] 9, 7; *J. B.* 1864, 747). Das weiche Blei hat faserigen Bruch; die Fläche ist von roten oder blauen Farben durchzogen. C. Brigel (*Ber.* 6, (1873) 192).

b) *Dichte.* — Die D. des gegossenen Pb ist um so höher, je reiner es ist und gibt daher einen Anhaltspunkt für die Weichheit. Knab (*Traité Métall., Paris* 1891). $D._4^{20}$ 11.3415, in der Leere dest., ungepreßt; 11.3470, in der Leere dest., auf 10000 Atm. gepreßt. Kahlbaum, Roth u. Siedler (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 238). Pb erfährt (gleich allen Körpern, die sich beim Schmelzen ausdehnen) durch starken Druck eine Volumenvergrößerung; D. geflossen 11.3351, gewalzt 11.3348, angelassen 11.3410. W. Spring (*Bull. Acad. Belg.* 1903, 1066; *C.-B.* 1904, I, 776). Gaseinschlüsse im Pb sind die Ursache für die ungleichen Dichten. So hat ungepreßtes Pb $D.^{14}$ 11.350, unter 20000 Atm. einmal gepreßtes $D.^{14}$ 11.501, zweimal gepreßtes $D.^{16}$

11.492. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **6**, (1883) 507). Gegossen 11.352, gewalzt 11.358. KNAB. Pb zieht sich beim Schmelzen wahrscheinlich zusammen, F. NIES u. A. WINKELMANN (*Ber. Vers. d. Naturf. Danzig*; *J. B.* **1880**, 1247); dehnt sich wahrscheinlich aus. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **20**, 228; *J. B.* **1883**, 51). [Vgl. ROBERTS u. WRIGHTSON (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 364).] Nach E. WIEDEMANN könnte das Schwimmen der festen Metalle auf den geschmolzenen wie es NIES u. WINKELMANN beobachteten, von Konvektionsströmen herrühren, welche durch Temperaturdifferenzen entstehen, die notwendig zwischen Rand und Mitte des Gefäßes auftreten. D. fest 11.40, fl. 10.37. W. CH. ROBERTS u. R. WRIGHTSON (*Nat.* **24**, 470; *Wied. Ann. Beibl.* 5, 817; *J. B.* **1881**, 36; *Phil. Mag.* [5] **13**, (1881) 360; *J. B.* **1882**, 40). $D.^{325}$ fest 11.005, $D.^{325}$ fl. 10.645. G. VINCENTINI u. D. OMODEI (*Atti di Torino* **23**, (1887) 8; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 176; *J. B.* **1888**, 156). $D._4^{20}$ 11.193. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 109). — Ueber die Konstanz der D. und die an Bleizylindern angestellten Verss. s. FR. KICK (*Dingl.* **229**, 559; *J. B.* **1878**, 23). — Aeltere Angaben: Gegossen 11.3523. HERAPATH; BRISSON (*Die spez. Gewichte der Körper*, übers. von BLUMHOF, mit Zusätzen von KÄSTNER). Vgl. F. REICH (*Jahrb. Berg- u. Hüttenm.* **1860**, 179). 11.358 bis 11.388. GUYTON-MORVEAU (*Gilb.* **34**, (1810) 214). Die D. nimmt, wegen B. von Rissen, durch Hämmern eher ab als zu; nur wenn das Metall nach keiner Seite ausweichen kann, nimmt sie von 11.358 auf 11.388 zu. GUYTON-MORVEAU. D. von bestem sibirischen Pb: KUPFFER (*Ann. Chim. Phys.* **40**, (1829) 289; *Kastn. Arch.* **8**, (1831) 340); REICH. Aus reinem krist. $Pb(NO_3)_2$ durch Glühen im Porzellantiegel und Reduktion durch Kohle erhalten, $D.^0$ 11.3888. KARSTEN (*Schw.* **65**, (1832) 413). D. 11.445 [nach REICH zu hoch] MUSCHENBROCK (*Introductio ad phil. nat.* II, 540); BERZELIUS (*Lehrb.*, übers. von WÖHLER, *Dresden* **1826**, II, 287). [Vgl. F. REICH (*J. prakt. Chem.* **78**, (1859) 330).] Sehr langsam erkaltet und krist., D. 11.254, in W. gegossen 11.363. SAINTE CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **40**, (1855) 769). Gegossen $D._{24}^{24}$ 11.372, $D._4^0$ 11.352; gewalzt $D._{24}^{24}$ 11.376 bis 11.383, $D._4^0$ 11.358 bis 11.365; pattinsoniertes silberfreies Probierblei mit weniger als 0.1 % Cu und Fe, $D._4^0$ 11.374, 11.365, 11.363; aus reinem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit 0.007 Fe erhalten, $D._4^0$ 11.3695, 11.3683; dasselbe, zwischen Papier breit geschlagen und die Oberfläche sorgfältig wieder blank gemacht, $D._4^0$ 11.3675. F. REICH (*Jahrb. Berg- u. Hüttenm.* **1860**, 180). $D._0^{14}$ 11.376 HOLZMANN (*Pogg.* **110**, (1860) 21). $D._0^{13.8}$ 11.376. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1880) 26). Sehr reines pattinsoniertes aus Altenau (mit 0.015 % bis 0.02 % Cu und 0.02 % bis 0.04 % Sb), $D._0^4$ 11.395, auf die Normalumstände reduziert 11.386. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, 125; *C.-B.* **1860**, 670). [S. daselbst auch Dichten anderer, weniger reiner Sorten.] $D.^6$ 11.3708. KORN bei MUSPRATT (*Techn. Chem.* 4. Aufl., *Braunschweig* **1888**, I, 1627). D. fest 11.4, fl. 10.37. ROBERTS bei MUSPRATT. An Proben von sehr reinem Pb fand TOOKEY $D.^{15.5}$, unter KCN geschm. 11.358, dasselbe gehämmert 11.387, an einem herausgemeißelten Stück davon 11.382. PERCY-RAMMELSBERG (*Die Metallurgie des Bleies, Braunschweig* 1872, 2). Vom Ende einer gegossenen Bleibarre genommen $D.^4$ 11.345, $D.^{23}$ 11.352, von der Mitte $D.^4$ 11.358, 11.356, $D.^{18}$ 11.359, $D.^{23}$ 11.366. P. SCHWEITZER (*Am. Chemist.* **7**; *J. B.* **1876**, 257). — [Tabelle zur Reduktion der rohen Dichten auf die wahre $D.^0$ bei REICH.]

c) *Härte.* — Pb ist weicher als die übrigen Schwermetalle; gibt auf Papier grauen Strich; läßt sich leicht mit dem Messer schneiden und mit dem Fingernagel ritzen. Es verschmiert eine gewöhnliche Feile und läßt sich nur mit der Raspel bearbeiten. PERCY-RAMMELSBERG. Gewisse Holzwespen (Sirex gigas) durchbohren Bleiplatten, z. B. der Schwefelsäurefabriken; die Löcher zeigen eine rauhe, fein gekerbte Oberfläche. MUSPRATT. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird das Pb härter und spröder, infolge der Beimengung von Oxyd. CORIOLLS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 103). Die Härte des Pb wird hauptsächlich durch S, Sb und As, sowie durch Cu und Fe, wenn diese gleichzeitig mit S verbunden vorkommen, hervorgerufen. BAKER (*Practical Mechanic's J.* [2] **9**, 7; *J. B.* **1864**, 747). Härtezahl [man ermittelt das Maximum des Druckes einer Linse auf die Flächeneinheit, stellt durch Multiplikation mit 3/2 den Grenzdruck im Mittelpunkt der Druckfläche und durch Multiplikation desselben mit der Kubikwurzel aus dem Linsenradius die Härtezahl fest] für Pb mit weniger als 1 % Ag, Cu, Sb: 10 kg/qmm; von ungefähr der gleichen abs. Härte wie Gips. F. AUERBACH (*Ann. Phys.* [4] **3**, 108; *J. B.* **1900**, 350). Härte

(Quotient aus kg Belastung und qmm der Eindrucksfläche) 5.7. KÜRTH (*Physikal. Z.* 8, 417; *C.-B.* 1907, II, 631). Härtenummer (Diamant = 10) 1.5. RYDBERG (*Z. physik. Chem.* 33, (1900) 353). Härte = 16, wenn Staffordshire Roheisen Nr. 3 = 1000, CALVERT (*Dingl.* 152, (1859) 130) bei MUSPRATT, = 1, wenn Sn = 2, Hartblei = 3. GOLLNER (KICK's *Techn. Blätter* 1882, 181) bei MUSPRATT. Uebergang des Pb aus dem kristallinischen (weichen) in den amorphen (harten) Zustand durch Hämmern: G. T. BEILBY (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 258; *C.-B.* 1904, II, 758). — Ueber die Begriffe „Ueberhärtetes" und „Unterhärtetes" Metall, sowie „Anlaßwirkung" und „säkulare Anlaßwirkung" s. P. DUHEM (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 312). [Ueber Verhalten gegen Druck s. unter f).]

d) *Zähigkeit.* — Zähigkeit sehr gering, sodaß sich Pb nicht zu feinem Draht ausziehen läßt, SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk., Berlin* 1901, I, 388); bis zu einem gewissen Grade zähe und leicht biegsam. PERCY-RAMMELSBERG (*Die Metallurgie des Bleies, Braunschweig* 1872, 2). Bleidraht von etwa 0.0003 m reißt unter einer Belastung von 14.75 kg, BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 3. Aufl., *Dresden*, III, 352); PERCY-RAMMELSBERG (*a. a. O.*, 6); einer von 0.0002 m unter Belastung von 9 kg, BERTHIER (*Traité des essais* 1834, II, 662); PERCY-RAMMELSBERG; einer von 0.0018755 m unter Belastung von 6.5 kg. BAUDRIMONT (*Traité Chim.* 1846, II, 179); PERCY-RAMMELSBERG. Reiner Bleidraht verlängert sich vor dem Zerreißen sehr beträchtlich, solcher von 0.4215 m Länge und 0.0016 m Dicke auf 2.131 m; jedoch kommt bei solchen Verss. viel auf die Zeitdauer des Belastens an. KARMARSCH (*Pharm. C.-B.* 1834, 337); PERCY-RAMMELSBERG. Zähigkeit von reinem Pb (aus Oxyd, das aus $Pb(NO_3)_2$ erhalten war) in kg auf 1 qmm Durchschnitt zwischen 15° bis 20°: Pb gegossen 1.25 und 2.21; gestreckt 2.07 und 2.36; Draht 1.80 und 2.04, bei 100° 0.54. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 409); PERCY-RAMMELSBERG.

e) *Festigkeit.* — Hat geringe abs. Festigkeit. KERL bei MUSPRATT (1626). Abs. Festigkeit auf 1 qcm: Pb gegossen 63.5 bis 126 (100), gewalzte Platten 83.5 bis 273.5 (175), Draht 213 bis 232.5 kg (230). BACH (*Z. Ver. d. Ing.* 29, (1885) 629); LEDEBUR (*Verarbeitung der Metalle auf mechan. Wege* 1877, 20, 326); KERL bei MUSPRATT (1627). Durch Zusatz von 0.02 % Cu wird die Festigkeit etwas erhöht. LUNGE u. SCHMID (*Z. angew. Chem.* 1892, 650). Pb gezogen: Festigkeit gegen Zug 2.1, gegen Druck 5; angelassen: Festigkeit gegen Zug 1.8, gegen Druck 5 kg/qmm. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physik.-Chem. Tabellen*, 3. Aufl., *Berlin* 1905, 53). Bei —182° nimmt die Zugfestigkeit zu. DEWAR (*Chem. N.* 71, 192, 199; *J. B.* 1895, 549).

f) *Dehnbarkeit und Brüchigkeit.* — Läßt sich leicht zu dünnen Platten walzen. Die Dehnbarkeit des Pb steht nicht im Verhältnis zu seiner Geschmeidigkeit. PERCY-RAMMELSBERG. [S. unter d).] Pb-Draht von 1/16 Zoll Durchmesser wird für den Gebrauch der Gärtner angefertigt. PERCY-RAMMELSBERG. Fremde Beimengungen (namentlich Sb, As, S und PbO) beeinträchtigen die Dehnbarkeit. KERL bei MUSPRATT (1627). — Plättchen von Pb lassen sich unter 2000 Atm. Druck zu einer kompakten Masse pressen. SPRING (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 181). [Verss. über Pressung auch bei CORIOLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, (1855) 103); PERCY-RAMMELSBERG. [Nach HALLOCK (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 34, 277; *J. B.* 1887, 7) läßt sich an Pb, das unter 6000 Atm. Druck gepreßt ist, nicht die geringste Veränderung wahrnehmen; auch Zusammenfließen ist nicht zu beobachten. Nach DEWAR (*Chem. N.* 91, (1905) 216) läßt sich Pb bei gewöhnlicher Temp. unter einem Druck von 7.5 Tonnen, bei 170° erst unter einem Druck von 67.5 Tonnen zum Fließen bringen. Erhitzt man Pb bis zu einem gewissen Punkte, so läßt es sich zu vollen oder hohlen Zylindern pressen, von denen erstere für die Anfertigung von Geschossen dargestellt, letztere in der Form von Röhren in großem Maßstabe gezogen werden. PERCY-RAMMELSBERG. — Durch Druck und Zug erleiden regelmäßig ausgebildete Bleikristalle Veränderungen. Einfacher Zug verursacht ein Welligwerden der Oberfläche und Dislokation vorher parallel gerichteter Teilchen. Nach starkem Druck und Zug erfolgt allmählich eine Rekristallisation in kleinere Partikel, die durch Erwärmen des Probestückes auf 100° beschleunigt wird. J. C. W. HUMFREY (*Proc. Roy. Soc.* 70, 462; *C.-B.* 1902, II, 779). Durch

Biegung entstehen in der Struktur nach a) [S. 60] zahlreiche feine Spaltlinien, welche die Hauptachse der Dendriten unter 45° schneiden und zu mehreren Systemen angeordnet sind. Walzen zerstört die Körner unter B. eines feinen Gefüges, das sich leicht durch Aetzen erkennen läßt. [Mikrophotographien im Original.] CAMPBELL. — Die Dehnungsgrenze, d. h. der Zug, bei dem Pb eine eben merkliche bleibende Dehnung erleidet, beträgt 0.3 kg/qmm; die Grenzdehnung, d. h. die dabei auftretende vorübergehende relative Dehnung, 0.00013 kg/qmm. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN. — Nach PERCY steht die Dehnbarkeit durch Stoß und Druck (Hämmern, Pressen, Walzen) unter der des Pt und über der des Feinkorneisens und Stahls, die Dehnbarkeit durch Zug weit unter derjenigen der letzteren Metalle und noch unter der des Zinks. KERL. — [Bruch s. unter a).]

g) *Elastizität und Kompressibilität.* — Besitzt nach LAGERHJELM nur $^1/_{10}$ der Elastizität des Eisendrahts. PERCY-RAMMELSBERG. Läßt man die elfenbeinerne 3.55 g schwere Kugel eines 0.30 m langen Pendels, die 45° hoch erhoben wurde, gegen senkrecht aufgestellte Pb-Platten aufschlagen, so geben die Größe des Rückschlags und die Zahl der Aufschläge, die erfolgen, ehe das Pendel zur Ruhe kommt, ein relatives Maß des Elastizität. Mittlere Zahl der Aufschläge 7.2. Maximum und Minimum des Rückschlagswinkels 6° bis 9°. J. THOULET (*Compt. rend.* **96**, 1373; *J. B.* **1883**, 1918). Läßt man eine auf —182° abgekühlte Bleikugel auf eine Unterlage fallen, so ist der Durchmesser der Abflachung $^1/_3$ so groß, als wenn man dieselbe Kugel bei gewöhnlicher Temp. aus derselben Höhe fallen läßt. DEWAR (*Chem. N.* **71**, 192, 199; *J. B.* **1895**, 549). — Elastizitätsgrenze, d. i. der Zug, der dem untersuchten Draht eine bestimmte bleibende und gut meßbare Verlängerung, nämlich 0.00005 seiner Länge, erteilt: untere für gezogenes Pb 25, angelassenes 20 kg/qcm, WERTHEIM (*Pogg. Erg.-Bd.* 2, (1848) 1), 25, O. FAUST u. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **75**, (1911) 118); obere für angelassenes Pb 102, FAUST u. TAMMANN. Zerreißgrenze von angelassenem Pb für schnelle Belastung 207 kg/qcm, langsame 236. WERTHEIM. — Elastizitätsmodul, d. i. die Belastung in kg auf 1 qmm Querschnitt, dividiert durch die von ihr bewirkte relative Längsänderung, für Pb gezogen bei 15° 1803, Pb angelassen bei 15° 1727, bei 100° 1630, WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 385; **23**, (1849) 52; *Pogg. Ergänzungsbd.* 2, (1848) 1; *Pogg.* **78**, (1849) 138) [vgl. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*a. a. O.*, 43)]; 1493, CL. SCHAEFER (*Ann. Phys.* [4] **5**, (1901) 220; **9**, (1902) 665, 1124); 1556. E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1199; *J. Phys.* [2] 8, (1889) 197, 358). Bei 0° E = 190 kg/qmm, beim abs. Nullpunkt 270, W. SUTHERLAND (*Phil. Mag.* [5] **32**, 31, 215, 524; *J. B.* **1891**, 19); 178.6 (Schwingungsmethode), 165.6 (statische optische Methode). E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **22**, 801; *C.-B.* **1907**, II, 15). — Elastizitätskoeffizient, d. i. der reziproke Wert des Elastizitätsmoduls, E = 1.556 (Mittel aus 1.626 und 1.493), E. H. AMAGAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, 94; *J. B.* **1891**, 15), 1.862. H. BUFF (*Pogg. Jubelbd.*, 349; *J. B.* **1874**, 45). — POISSON'sche Konstante 0.4282 (Mittel aus 0.4252 und 0.4313). AMAGAT. — Elastizitätszahl, d. i. das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation, $\mu = 0.375$, MALLOCK (*Proc. Roy. Soc.* **29**, (1879) 157; **46**, (1889) 283; **49**, (1891) 380), 0.428. AMAGAT. [Vgl. AUERBACH.] — Torsionsmodul, der in kg/qmm durch die Beziehung $T = \frac{E}{2(\mu + 1)}$ gegeben ist, T = 550. CL. SCHAEFER (*Ann. Phys.* [4] 5, (1901) 220; **9**, (1902) 665, 1124). Sein Temperaturkoeffizient 78.7, SCHAEFER; 80.0. KATZENELSOHN (*Dissert., Berlin* 1887). [Vgl. AUERBACH.] — Kompressibilität: Mittlere Vol.-Aenderung durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 und 5 × 98.7 Atm. 2.2 (At.-Gew. 207, At.-Vol. 18.2). Die Kompressibilität ist eine deutliche periodische Funktion des At.-Gew.; die entsprechende Kurve gleicht der Kurve der At.-Volumina. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907**, II, 1143). Kompressibilitätskoeffizient, d. i. die relative Vol.-Abnahme, dividiert durch die in Atm. ausgedrückte Druckzunahme: $C \times 10^9 = 2761$. E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1199; *J. Phys.* [2] 8, (1889) 192, 358). [Vgl. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (43).]

Koeffizient der kubischen Kompressibilität, d. i. der Bruchteil des Vol., um den Pb durch den Druck einer Atm. zusammengedrückt wird: $C \times 10^6 = 2.761$. E. H. AMAGAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, (1891) 98). [Vgl. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (48).] $\frac{\alpha}{\omega} \times \left(\frac{P}{p}\right)^{\frac{4}{3}} =$ konst., worin α der Ausdehnungskoeffizient, ω der Kompressibilitätskoeffizient, P die D. und p das Atom-Gew. eines Metalls ist, ergibt für Pb nach den Zahlen von AMAGAT 0.048. E. BOGGIO-LERA (*Atti dei Linc.* [4] 6, 165; *J. B.* 1890, 103).

h) *Schall.* — Schallgeschwindigkeit in reinem Pb 1320 m/sec., A. MASSON (*Cosmos* 10, 425; *Pogg.* 103, (1858) 272); in weichem Pb bei 15° bis 20° 1227.4. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 385) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*a. a. O.*, 797).

i) *Geruch.* — Pb verbreitet beim Reiben zwischen den Fingern einen eigenartigen Geruch. PERCY-RAMMELSBERG (*a. a. O.*, 7).

k) *Optische Eigenschaften.* α) *Farbe.* — Bläulichgrau, auf frischem Schnitte mit lebhaftem Metallglanz. Das nach STAS dargestellte Pb ist heller, weißer. [Ueber schwarzes und über rotes Pb s. unter „Arten" (S. 57).]

β) *Eigenstrahlung.* — Pb sendet (gleich einer Reihe anderer Metalle) Strahlen aus, welche die Luft ionisieren; die Strahlen setzen sich, ebenso wie die des Ra, aus mindestens 2 Strahlenarten verschiedener Durchdringungsfähigkeit zusammen.

	s	s'	v	v'	α
Pb (1)	270	0	10.2	14.2	11.5
Pb (2)	260	0	13.4	26.8	12.0

s = die durch die α-Strahlen erzeugte Anzahl der Ionen auf 1 qcm Oberfläche in der Sekunde bei vollständiger Absorption in Luft, v = die von den φ- und γ-Strahlen in jedem ccm Luft erzeugten Ionen in 1 Sekunde, α = die Dicke der Luftschicht, durch die vollständige Absorption der α-Strahlen erzeugt wird, s' und v' = die ber. entsprechenden Größen für die Sekundärstrahlen. N. R. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 11, 206; *C.-B.* 1906, I, 809). Pb selbst sendet keine merklichen durchdringenden Strahlen aus, sondern wirkt absorbierend auf die allgemein auf der Erde vorhandene stark durchdringende Strahlung. Stark radioaktives Pb (aus Pechblende) gibt trotz seiner enormen ionisierenden Wrkg. keine Ra-Emanation. β-Strahlen sind nur in unerheblichem Maße vorhande, α-Strahlen hingegen beträchtlich. Es ist unentschieden, ob Pb ein selbständiges aktives Element ist oder nicht. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Physikal. Z.* 7, 841; *C.-B.* 1907, I, 937). [Ueber Sekundärstrahlung nach BARKLA, CAMPBELL, SIEGL und über Ionisation der Luft in einem geschlossenen Gefäß durch Eigenstrahlung von den Wänden siehe ds. Handb. IV, 1, 516.] Die durch Absorption von X-Strahlen bewirkte Sekundärstrahlung ist stärker als bei Fe, Ag, Sn und Aluminium, schwächer als bei den magnetischen Metallen. HURMUZESCU (*Ann. sci. Jassy* 3, 258; *C.-B.* 1906, I, 988). Geschwindigkeit der unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegebenen Elektronen für weiche Strahlen 6.3 bis 7.6×10^9, harte 6.3 bis 8.3×10^9. P. D. INNES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 79, 442; *Sc. Abstr.* [A] 10, (1907) 545).

γ) *Reflexion.* — Brechungsexponent für die Linien $\lambda = 589$ und 630 $\mu\mu$ = 2.01 und 1.97, DRUDE bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (624); für rotes Licht 2.2. HAUGHTON (*Phil. Trans.* 153, (1863) 81). Refraktionsäquivalent (für Pb = 103.5) 12.1. Spez. Brechungsvermögen 0.117. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* 16, (1867) 439). Spez. Refraktion (At.-Gew. 206.95) 0.129 oder 0.119. Atomrefraktion 26.7(?) oder 24.5. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1897) 140). — Pb rein, $\varphi = 75°$:

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Kurze Zeit gewalzt	40.17		61°41	
Lange Zeit gewalzt	40.29	40.26	61°52	61°26'

Normaler Zustand: C = 40.17; 2ψ = 61°39'; nk = 3.48; n = 2.01; k = 1.73; $\mu^2 = 16.1$; J = 62.1. $\bar{\varphi}$ = 76°42'; $\bar{\psi}$ = 30°45'. P. DRUDE (*Wied. Ann.* 39, (1890) 527). — Pb unrein durch 2.2% Sn, $\varphi = 75°$:

	C_1	C_2	$2\psi_1$	$2\psi_2$
Kurze Zeit gewalzt	40.22		58°24'	
Lange Zeit gewalzt	40.28		61°40'	61°47'

Normaler Zustand: C = 40.22; 2ψ = 61°43'. nk = 3.44; n = 1.97; k = 1.74. DRUDE.

l) *Verhalten gegen besondere Strahlen.* — Fängt man die von 50 mg $RaBr_2$ ausgehenden Strahlen mit einer schräg gestellten Metallplatte auf und mißt die Intensität

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.

Vor kurzem erschien:

Lehrbuch
der
Pharmazeutischen Chemie

von

Dr. Max Scholtz,

a. o. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Greifswald.

Erster Band:

Anorganischer Teil.

Mit 56 Abbildungen und einer Spektraltafel.

Gr. 8°. **Geh. 10 Mark 60 Pf., geb. 11 Mark 60 Pf.**

Apothekerztg. Nr. 52. 1910.

Der Titel dieses — wie ich gleich bemerken will — sehr guten Werkes entspricht eigentlich nicht dem Inhalte, oder besser gesagt, der Inhalt entspricht nicht ganz dem Titel. Das Werk ist, wie der Verfasser im Vorwort selbst sagt, ein vollständiges Lehrbuch der Chemie mit Hervorhebung des pharmazeutisch Bedeutsamen", und deshalb ist es eigentlich kein Lehrbuch der „pharmazeutischen Chemie". Aber das ist für den Zweck des Werkes nebensächlich. Der Verfasser hat die Absicht gehabt, dem Pharmazeuten die Chemie so darzustellen, daß er für alle ihm in seiner praktischen Tätigkeit und während seines Studiums begegnenden chemischen Erscheinungen eine den modernen Anschauungen entsprechende Erklärung findet. Die Ausführung dieser Absicht ist dem Verfasser vorzüglich gelungen. In sehr klarer, leicht faßlicher Weise sind an der Hand von gut gewählten Beispielen die heute gültigen chemischen Theorien erklärt, und es wird dem Studierenden sehr leicht gemacht, sich in die modernen Anschauungen in der Chemie hineinzudenken. . . .

Süddeutsche Apothekerztg. Nr. 60. 26. Juli 1910.

Das vorliegende Lehrbuch ist ein vollständiges Lehrbuch der Chemie mit Hervorhebung des pharmazeutisch wichtigen Stoffs. Der Verf. ging mit vollem Recht davon aus, daß das Studium der pharmazeutischen Chemie nur im Zusammenhang mit der allgemeinen Chemie erfolgreich sei.

Abwechselnd von anderen Lehrbüchern sind im Zusammenhang mit den genannten mehr physikalischen Gesetzen nur die allgemeinen chemischen Grundbegriffe und die allerwichtigsten Gesetze, wie Gasgesetze, vor dem speziellen Teil besprochen, während die übrigen theoretischen Fragen erst da zur Erläuterung kommen, wo sie zum ersten Male in der Anordnung und Reihenfolge der Elemente des speziellen Teils zur Anwendung gelangen. . . .

Wenn durch die Anwendung des Stoffs der theoretische Teil vielfach auseinandergerissen ist und an zusammenhängender Uebersicht verloren hat, so hat die Art der Behandlung des theoretischen Teils den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß theoretische Fragen immer da besprochen werden, wo ihre Nutzanwendung durch praktische Beispiele im fortlaufenden Text zum ersten Male erläutert werden. Daß dies für den Anfänger zum besseren Verständnis von Werte sein wird, dürfte unbestritten sein.

G. Patz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. S.

…—203. Lief. (Band IV, Abt. 2, Bogen 5—24.)

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim** †

und

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei und Verbindungen**; bearbeitet von **Prof.** Dr. **Franz Peters**, Berlin-Lichterfelde u. Dr. **Fr. Schaar-Rosenberg** †, Charlottenburg. — Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München.



Heidelberg 1922

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29.

GERMANY

Preis (Lief. 199—203) M. 200.— (Ausland: 18 nord. Kr., 1/—/— £, 40 Franz. Frs., 12 Fl., 60 Lire, 20 Schw. Frs., 6 Doll.)



der von der bestrahlten Oberfläche ausgehenden Strahlen, so ist sie am größten für Blei. J. A. Mc Clelland (*Phil. Mag.* [6] 9, 230; *C.-B.* **1905**, I, 713). Die γ-Strahlung des Ra nimmt nach Durchdringung von Pb von 12 cm Plattendicke an nicht mehr exponentiell ab. Es treten deutliche Wendepunkte in der Kurve auf, wobei λ bis 0.25 sinkt. Y. Tuomikoski (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 372). Die Ionisation durch sekundäre γ-Strahlen ist klein. R. D. Kleeman (*Proc. Roy. Soc.* [A] 82, 358; *C.-B.* **1909**, II, 1196). Streuungskoeffizient beim Durchgange von γ-Strahlen durch Pb 0.397. M. Ishino (*Phil. Mag.* [6] **33**, (1917) 129). Ein Bleischirm löst die γ-Strahlen in drei Gruppen von verschiedener Stärke auf. B. Keetman (*Ann. Phys.* [4] **52**, (1917) 709). Pb liefert keine wesentlich andern Absorptionskoeffizienten wie U, Hg, Au, Ba. Die Absorptionskurven für RaB stimmen teilweise mit denen für RaC überein. H. Richardson (*Proc. Roy. Soc.* [A] **91**, 396; *C.-B.* **1915**, II, 259). — Emission von δ-Elektronen beim Auftreffen von α-Strahlen: H. A. Bumstead u. A. G. Mc Gougan (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **34**, 309; *Phil. Mag.* [6] **24**, 462; *C.-B.* **1912**, II, 1803). Vgl. a. N. Campbell (*Phil. Mag.* [6] **24**, 527; *C.-B.* **1912**, II, 1804). — Für reflektierte β-Teilchen aus UX ist der Absorptionskoeffizient des durchdringenden Teils an einem dicken Pb-Schirm 20.2 cm^{-1}, an einem dünnern größer. W. Wilson (*Proc. Roy. Soc.* [A] 87, 100; *C.-B.* **1912**, II, 1180). Die Absorption ist exponentiell, wird aber bei mehr durchdringenden Strahlen ungefähr linear. Die Absorptions- und Reflexionskurven schneiden sich in einem Punkte, der ungefähr der Hälfte der größten Ionisation entspricht. Selektive Absorption ist nicht vorhanden. Die sekundäre Strahlung ist großenteils zurückgeschickte oder zerstreute primäre. W. B. Huff (*Ion* 2, 360; *C.-B.* **1910**, II, 1801). — Die Röntgenstrahlung, die durch hohe Spannungen in einer Coolidge-Röhre erzeugt wird, dringt durch eine um so dickere Bleischicht, je höher die Spannung ist (bei 196000 Volt durch 10 mm). Bei 105000 bis 144000 Volt wird die Strahlung nahezu exponentiell mit $\mu = 22$ absorbiert. Darüber nimmt μ mit wachsender Dicke der Bleischicht allmählich ab. E. Rutherford (*Phil. Mag.* [6] **34**, (1917) 153; *C.-B.* **1918**, I, 4). Antikathode für Röntgenstrahlen: G. W. C. Kaye (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 236; *C.-B.* **1917**, II, 1887). Das Durchdringungsvermögen der durch weiche Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen ist für Pb kleiner als für Ag, Ni, Sn, Zn und Cu. Die Anzahl der fortgeschleuderten Korpuskeln ist größer als bei Metallen mit niedrigerer D. bei gleicher Absorption der Primärstrahlen. C. D. Cooksey (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 285; *C.-B.* **1917**, II, 1580). Pb beugt Röntgenstrahlen; die Photographie der Interferenzfiguren zeigt keine Ringe. K. E. F. Schmidt (*Physikal. Z.* **17**, (1916) 554). Eigenlinien des von Röntgenstrahlen getroffenen Pb: J. Laub (*Ann. Phys.* [4] **46**, (1915) 785). Die durch Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen zeigen geringe Polarisation. J. Herweg (*Ann. Phys.* [4] **29**, (1909) 398). Spektrale Zerlegung des Röntgenlichtes an einem Bleirand: J. Laub (*Physikal. Z.* **15**, 732, 844; *C.-B.* **1914**, II, 971, 1379); E. G. Taylor (*Physikal. Z.* **17**, 316; *C.-B.* **1916**, II, 543). Spektrum der durch X-Strahlen hervorgerufenen Sekundärstrahlung: de Broglie (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1493; **162**, (1916) 596; **163**, (1916) 87); H. Robinson u. W. F. Rawlinson, sowie E. Rutherford und diese (*Phil. Mag.* [6] **28**, 277, 281; *C.-B.* **1914**, II, 1383, 1384); M. Siegbahn (*Compt. rend.* **162**, (1916) 787); M. Siegbahn u. E. Friman (*Physikal. Z.* **17**, (1916) 17); M. Siegbahn u. E. Jönsson (*Physikal. Z.* **20**, (1919) 251); W. Stenström (*Ann. Phys.* [4] **57**, (1918) 347). Relativer Absorptionskoeffizient für X-Strahlen X. a. k. = 569. T. E. Aurén (*Phil. Mag.* [6] **33**, (1917) 471). Absorptionskoeffizienten von X-Strahlen durch 1 At. Pb (bezogen auf W.) bei $\lambda = 0.38$, 0.36, 0.34, 0.30 : 675, 608, 544, 460. T. E. Aurén (*Phil. Mag.* [6] **33**, 471; **37**, 165; *C.-B.* **1917**, II, 520; **1919**, I, 795). Kritische Absorptionswellenlängen in $\lambda \times 10^8$ cm: 0.9485, 0.8128, 0.7806 (etwa wie beim radioaktiven Pb). W. Duane u. T. Shimizu (*Proc. Wash.* 5, 198; *C.-B.* **1919**, III, 913). Selektive Absorption für die von W, Au, Pt, Bi, Th und U ausgesandten sekundären X-Strahlen: J. Cr. Chapman (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, (1912) 439). — Erregung der Röntgenstrahlung von Pb durch Kanalstrahlen: M. Wolfke (*Physikal. Z.* **18**, (1917) 479; *C.-B.* **1918**, I, 68).

m) *Thermische Eigenschaften.* α) *Verschiedenes.* — Die *Strahlen* verschiedener reflektierten Wärmefarben haben gleiche Polarisationswinkel (im Gegensatz zum Au, Ag, Cu und Spiegelmetall). Knoblauch (*Wied. Ann.* **10**, (1880) 654). — *Innerer Temperaturgradient*: Im Innern entwickelt sich nicht dauernd Wärme (durch spontane Radioaktivität). Nur unmittelbar an der Oberfläche ist ein deutlicher Temp.-Sturz wahrzunehmen. Sch. B. Serviss (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 24, (1907) 451; *C.-B.* **1908**, I, 512).

β) *Ausdehnung durch die Wärme.* — Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 0° bis 100° $0_4 2799$, Matthiessen (*Proc. Roy. Soc.* **15**, (1866) 220; *Pogg.* **130**, (1864) 50; *Phil. Mag.* [4] **32**, (1866) 472); $0_4 3005$, Calvert u. Johnson (*Rep. Brit. Assoc.* 1858, 46); bei 16° bis 100° $0_4 2936$, Glatzel (*Pogg.* **160**, (1877) 497); bei 40° $0_4 2924$, bei 50° $0_4 2948$, Fizeau (*Pogg.* **138**,

(1869) 261); bei etwa 320° 0,295. VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* **23**, (1887/88) 38). — Kubischer Ausdehnungskoeffizient für das fl. Metall bei 325° bis 357° 0_3129. VICENTINI u. OMODEI. — Die Ausdehnungswärme λ ist, wenn α den linearen, β den kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten, δ die Dichte bedeuten, $\lambda = \frac{\delta\, 8\, \alpha}{\beta} = 5.880$. H. BUFF (*Pogg.* **145**, (1872) 629). — Das Prod. aus der linearen Ausdehnung λ in die absol. Schmelztemp. T ist (wie bei Hg, Sn, Tl, Cd, Mg, Zn, Al, Ag, Au, Cu, Fe, Pt, Ir, Rh) etwa 0.02. LÉMERAY (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1291). Das Prod. aus abs. Schmelztemp. und Ausdehnungskoeffizienten ist 2036. P. FRENCHEN u. V. POULSEN (*Tidskr. Phys. Kem.* **1896**, I, 45; *Chem. Ztg.* **20**, *Rep.* 125; *J. B.* **1896**, 67). Der Ausdehnungskoeffizient steht in Beziehung zum Schmp., TH. CARNELLEY (*Ber.* **12**, (1879) 439); gehorcht der Thiesen'schen Formel. E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **33**, (1910) 33). Siehe dazu CH. H. LINDEMANN (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 1197; *C.-B.* **1912**, I, 470).

γ) *Leitvermögen für Wärme.* — Abs. Wärmeleitfähigkeit bei 0° 0.0836, LORENZ (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 422, 582); bei 4° bis 45° 0.0825, P. MACCHIA (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 507 [II]); bei 7° 0.0719, H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 457); bei 15° 0.081, BERGER (*Compt. rend.* **105**, (1887) 224); 0.0793, KIRCHHOFF u. HANSEMANN (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 406); bei 18° 0.0827, JAEGER u. DISSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269); bei 100° 0.0764, LORENZ, 0.0815, JAEGER u. DISSELHORST; bei —183° 0.108. MACCHIA (II). Innere Wärmeleitfähigkeit bei 40° 0.0857. GLAGE (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 904). Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit bei 16°: 100° = 1.016. P. MACCHIA (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 620). Das Verhältnis der inneren Wärmeleitfähigkeit bei —35° bis +12° und bei +16° bis +70° beträgt 1.158, bei —35° bis 12° und bei 60° bis +100° 1.177. MACCHIA (II). Temp.-Leitfähigkeit bei 40° 0.244. GLAGE. k_e ist konstant. TH. PECZALSKI (*Compt. rend.* **160**, (1915) 766). Temperaturkoeffizient a der Wärmeleitfähigkeit —0.0008610. LORENZ. — Relative Wärmeleitfähigkeit (Ag = 100) bei 12° 8.5, WIEDEMANN u. FRANZ (*Pogg.* **89**, (1853) 497); (Ag = 1000) 287. CALVERT u. JOHNSON (*Compt. rend.* **47**, (1858) 1069). — Das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität ($\lambda/\varkappa$) nimmt mit fallender Temp. stark ab und ist der abs. Temp. (T) angenähert proportional. MACCHIA (II). Letzteres trifft nicht zu. Konstanz besteht innerhalb der thermodynamischen Skala. PECZALSKI. $\lambda/\varkappa$ T wird bei T = 373° bis 20° auch nicht annähernd konstant, ebensowenig wie λ konstant ist W. MEISSNER (*Ann. Phys.* [4] **47**, 1001; *C.-B.* **1915**, II, 1128).

δ) *Spezifische Wärme.* — Wahre spez. Wärme bei 0° 0.0297, H. SCHIMPF (*Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 257); bei 15° 0.02993, 50° 0.03040, 100° 0.03108, 150° 0.03176, 200° 0.03243, 250° 0.03312, 300° 0.03380, A. NACCARI (*Gazz. chim. ital.* **18**, (1888) 30); 50° 0.0306, 100° 0.0314, 200° 0.0332, 300° 0.0342. P. SCHÜBEL (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 100). Zwischen 0° und 97.5° gilt (Pb, D. 11.341) $S_t = 0.03020\ (1 + 0.000400.t — 0.00000036.t^2)$. E. H. u. E. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **88**, (1913) 549). Die spez. Wärme hängt von der thermischen Vorbehandlung ab. LE VERRIER (*Compt. rend.* **114**, (1892) 907); E. COHEN (*Z. physik. Chem.* **89**, (1915) 489). Mittlere spez. Wärme zwischen 100° u. 10° 0.030884, und 22° 0.030885, und 14° 0.030886, und 16° 0.030888, und 18° 0.030889, und 20° 0.030890, A. BARTOLI u. E. STRACCIATI (*Rend. Ist. Lomb.* **28**, (1895) II; *Gazz. chim. ital.* **25**, (1895) I, 389; *Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 575); 0° bis 230° 0.038 (Gesamtwärme 0.038 × t), 220° bis 250° fast Null (Gesamtwärme fast konstant), 250° bis 300° 0.0465 (Gesamtwärme 8.15 + 0.0465 × t — 250), LE VERRIER (*Compt. rend.* **114**, (1892) 907); 0° bis 100° 0.03151, TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 109); 18° bis 100° 0.0310, U. BEHN (*Wied. Ann.* **66**, (1898) 237); 20° bis 100° 0.03046, H. E. SCHMITZ (*Proc. Roy. Soc.* **72**, (1903) 177); 0.03171, L. SCHÜTZ (*Wied. Ann.* **46**, (1892) 184); 17° bis 108° 0.03050, 13° bis 191° 0.03195, 16° bis 292° 0.03437, SPRING; 19° bis 48° 0.0315, REGNAULT (*Pogg.* **53**, (1842) 88); 100° bis 115° (bezogen auf die spez. Wärme des W. von 15°) 0.030887 (das Pb enthielt 0.3 % Tl und Spuren anderer Metalle), FORCH u. NORDMEYER (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 423); (ohne Temp.-Angabe) 0.0320, BURTON u. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1892) 130); s. a. A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 597) im Nachtrage; nach verschiedenen Beobachtern im Mittel, SCHÜBEL (95); (ohne Temp.-Angabe) für das feste Metall 0.0314, für das fl. 0.0402, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 136); ungepreßt 0.03033, gepreßt 0.03083, G. W. A. KAHLBAUM, K. ROTH u. PH. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 248); bei

gewöhnlicher Temp. von reinem Pb 0.047063 (Mittel aus 0.047634, 0.04805, 0.045505), also für den Schmp. etwa 0.03240; von Werkblei (mit 0.3 % Sb) 0.031708. F. GLASER (*Metall.* 1, (1904) 121). Beim Schmelzen nimmt die spez. Wärme etwas ab; nach dem Schmelzen ist sie bei allen Tempp. 0.0340. I. IITAKA (*Sc. Rep. Tôhoku* 8, 99; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 866). Für das fl. Metall bei 310° 0.03556, bei 360° 0.04096, W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, 355; *Bull. soc. chim.* [2] 46, 255; *J. B.* 1886, 193). Bei tiefen Tempp.: zwischen —79° bis 20° 0.0294, SCHÜTZ; —78° bis 11° 0.03065, REGNAULT; —186° bis 18° 0.0296, BEHN; —192° bis 20° 0.0293, SCHMITZ; —190° bis +14° 0.0305, C. FORCH u. P. NORDMEYER (*Ann. Phys.* [4] 20, (1906) 423); bei —188° bis +20° 0.0300, TH. W. RICHARDS u. F. G. JACKSON (*Z. physik. Chem.* 70, (1910), *II. Arrhenius Festbd.*, 414); bei etwa 50° abs. 0.0240, J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] 89, (1913) 158); 76.8° bis —3° 0.0303. W. NERNST, F. KOREF u. F. A. LINDEMANN (*Ber. Berl. Akad.* 1910, 247). Es gilt die Formel $w = \frac{0.1626}{e^{\frac{38}{T}} - 1} + 0.00070$. W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* 1911, 306; *C-B.* 1911, I, 1183). Sie liefert zu hohe, die von EINSTEIN zu niedrige Werte; am besten nach DEBYE zu ber. E. H. u. E. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc.* [A] 90, (1914) 557 [II]). Allgemeine Formel: W. NERNST u. F. A. LINDEMANN (*Ber. Berl. Akad.* 1911, 494; *C.-B.* 1911, I, 1733). [S. a. W. NERNST (*Ann. Phys.* [4] 36, (1911) 395).] — Beziehung zum Wärme-Ausdehnungskoeffizienten: CH. H. LINDEMANN (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1197; *C.-B.* 1912, I, 470). Zwischen der Dichte (δ), dem Elastizitätsmodul (E), der spez. Wärme (c) und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten (β) besteht die Beziehung $99.04\sqrt{\frac{E}{\delta}} = 57.698\sqrt{\frac{c}{\beta}} - 637$. J. KLEIBER (*Ann. Phys.* [4] 46, (1915) 1054).

ε) *Atomwärme.* — Wahre Atomwärme bei 0° 6.01, SCHIMPF; bei —188° bis +20° 6.21, RICHARDS u. JACKSON; bei —183° bis —75° 6.08, H. BARSCHALL (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 341); bei einer mittleren Temp. von —85° 6.06, von +60° 6.31, SCHMITZ; bei 100° bis 18° 6.4, 18° bis —79° 6 2, —79° bis —186° 6.0, BEHN; bei etwa 50° abs. 4.96. DEWAR. Nach GRIFFITHS (II) bei den abs. Tempp. T°:

T°	23	37	50	80	100	140	200	300	380
	2.96	4.50	5.14	5.72	5.87	5.97	6.10	6.32	6.49

Zwischen 0° und —212° sinkt die Atomwärme von 6.27 auf 5.61. Es gilt die Formel $6.31 + 0.2\frac{t}{100} - 0.55\frac{t^2}{10^5}$. Bei Tempp. über 0° fällt der letzte Ausdruck fort. W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* 1910, 262).

ζ) *Schweissbarkeit.* — Verminderung durch Ggw. von W. wie bei anderen Metallen. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 16, 43; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 68).

η) *Schmelzen.* — Ueber Vol.-Aenderung beim Schmelzen vgl. unter b) [S. 61]. — Erstarrungspunkt (von drei reinen Handelsproben, im Mittel) 327.43° (gemessen mit Pt-Widerstandsthermometer), von Muldenblei 1.5°, von Bleirohr 2° niedriger, C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 6, (1909) 163); (Cu-Konstantan-Thermoelement) 327.3°. L. H. ADAMS u. J. JOHNSTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 33, (1912) 534). Schmp. 327.60°, HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 65); 327.69° (Pt-Widerstandsthermometer), CALLENDAR u. GRIFFITHS (*Chem. N.* 63, (1891) 1; *Z. physik. Chem.* 7, (1891) 332); 327.7°, CALLENDAR (*Phil. Mag.* [5] 48, 519; *J. B.* 1899, 121); 326.9° (Gasthermometer), HOLLBORN u. DAY (*Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 505); 325°, VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* 23, (1887/88) 38); 325°, SIEDENTOPF (*Ueber Kapillaritätserschein. geschm. Metalle, Dissert., Göttingen* 1897); 322° (Thermoelement), FAY u. GILLSON (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 81). — Aeltere Angaben: 262°, BIOT; 282°, NEWTON; 312°, MORVEAU; 322°, DALTON, CRIGHTON; 325° (später 326°), RUDBERG; 326°, v. RIMSDYK (*Chem. N.* 20, 32; *J. B.* 1869, 993); 326.2° (Luftthermometer), PERSON; 332°, PERSON; 334°, KUPFER; 334° (Hg-Thermometer). PERSON. — Schm. in el. Sicherungen: R. EDLER u. R. SCHUSTER (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* [2] 19, (1910) 143). — Kristallisationsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmp. 140 mm/Min. J. CZOCHRALSKI (*Z. physik. Chem.* 92, (1917) 219). Geringe Unterkühlung, selbst beim Rühren. WAIDNER u. BURGESS. — Erniedrigung des Schmp.

(Atomerniedrigungen für 1 At. Zusatz in 100 At. Lösungsmittel) durch Na 1.2, Mg 4.6, Cu 6.3, Zn 5.1, As 5.9, Ag 6.0, Pd 6.5, Cd 4.1, Sn 1.7, Sb 3.9, Au 6.4, Pt 6.4, Hg 3.4, Bi 3.0. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **62**, (1892) 1888; *Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 135). Sie ist proportional der zugesetzten Metallmenge und umgekehrt proportional dem Atom-(Mol.-)Gew. der zugesetzten Metalle. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **59**, (1889) 154; *Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 615). [Ueber Schmp.-Erniedrigungen im allgemeinen s. RAOULT (*Compt. rend.* **95**, 1030; *J. B.* **1882**, 71); über die durch fremde Metalle auch unter den betreffenden Kapiteln.] Erstarrungspunkt des Handelsbleis (mit 1.27 % Sn) 326°. E. WÜST (*Metall.* **6**, (1909) 769). Beziehungen von Schmp., Sdp. und Bildungswärme: CARNELLEY (*Phil. Mag.* [5] **18**, 1; *J. B.* **1884**, 39). Periodizität des Schmp. und Sdp.: WERTHEIMER (*Chem. N.* **80**, 265; *J. B.* **1899**, 8). Oberflächenspannung beim Schmp. 51.94 mg/mm, ihr Temp.-Koeffizient 0.000287; daraus ber. Temp.-Koeffizient der mol. Oberflächenenergie 0.77. Spez. Kohäsion beim Schmp. 9.778, ihr Temp.-Koeffizient 0.000166. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 442). Die Oberflächenspannung von geschm. Pb zu geschm. $PbCl_2$ nimmt durch KCl stark zu, diese Steigerung mit der Temp. stark ab. [S. a. Schmelzfluß-Elektrolyse.] R. LORENZ u. A. LIEBMANN (*Z. physik. Chem.* **83**, (1913) 459). Geschm. Pb ist etwa dreimal so viskos wie W. Beim Abkühlen kündigt sich die Nähe des Erstarrungspunktes nicht durch erhöhte Veränderung der Viskosität an. Diese erfolgt erst im Augenblick des Festwerdens plötzlich. CH. E. FAWSITT (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 146; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1299). S. a. ARPI (*Intern. Z. Metall.* **5**, (1914) 142); M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 1). — Druck beeinflußt den Schmp. nach J. JOHNSTON u. L. H. ADAMS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, (1911) 501), in Übereinstimmung mit der Formel von Clausius-Clapeyron, folgendermaßen:

Atm.	150	250	350	500	1000	1490	2000
Schmp.	326.53	327.46	328.12	329.26	333.38	337.35	341.38

— Schmelzwärme 5.86 Kal., RUDBERG (*Pogg.* **19**, (1830) 133); 5.37, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 136, 156), MAZOTTO (*Mem. Ist. Lombardo* **16**, (1891) 1); 4.78 Kal., GLASER; 5.320 Kal., SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, 355; *J. B.* **1886**, 193); 5.53 Kal. IITAKA.

ϑ) *Sieden und Verdampfen.* — Sdp. 1555°, O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 76); 1525° (best. mit dem WANNER'schen optischen Pyrometer), H. C. GREENWOOD (*Proc. Roy. Soc.* **82**, (1909) 396; *Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 319); 1630° ± 20°, H. v. WARTENBERG (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 483); in der Leere des grünen Kathodenlichts bei mittlerer Steighöhe 1140° bis 1142°, bei einer Vergrößerung der Steighöhe um 45 mm 1172° bis 1173°. Die Dest. des Pb in der Leere des Kathodenlichtes vollzieht sich bei Ggw. eines kleinen Kohlensplitterchens sehr glatt; bei 800° ist ein ziemlich dichter Beschlag entstanden, bei 1160° bis 1180° Außentemp. dest. das Metall lebhaft über. F. KRAFFT, R. KÜCH u. E. HAAGN (*Ber.* **36**, (1903) 1690). Sdp. bei 105 mm 1315°; 266 mm 1410°; 6.3 Atm. 1870°; 12.7 Atm. 2100°. GREENWOOD (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, (1910) 483). — Verdampft bei 1450° bis 1600°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*Ber.* **12**, (1879) 1360); in der Luftleere bereits merklich bei lebhafter Rotglut, siedet jedoch erst bei starker Weißglut, SCHULLER (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 319), KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 278); verdampft in der Leere des Kathodenlichts bereits bei 335°, F. KRAFFT u. L. BERGFELD (*Ber.* **38**, (1905) 254); tiefste Verdampfungstemp. 360°. DEMARÇAY bei KRAFFT u. BERGFELD. — Spannung des *Bleidampfes* (ber. aus der des Hg) nach J. W. RICHARDS (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 115):

t°	625	658	691	724	757	790	822	555	888	921	954	987
mm Hg	0.0002	0.0005	0.0013	0.0029	0.0063	0.013	0.026	0.050	0.093	0.165	0.285	0.478

t°	1020	1053	1086	1119	1151	1184	1217	1250	1283	1316	1349	1382	1415
mm Hg	0.779	1.24	1.93	2.93	4.38	6.41	9.23	14.84	19.90	26.35	34.70	45.36	58.82

t°	1448	1480	1513	1546	1579	1612	1645	1678	1711	1744	1777	1800
mm Hg	75.75	96.73	123	155	195	242	300	369	451	548	663	760

t°	1951	2116	2280	2445	2609	2774	2938	3103	3267	3436	3525
Atm.	2.1	4.25	8	13.8	22.3	34.0	50	72	102	137.5	162

Dampfdruck nach J. JOHNSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 873):

t°	620	710	820	960	1130	1290	1360	1640
mm Hg	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	50	100	750;

bei 808° 1.05×10^{-4} Atm., 996° 2.30×10^{-3}, 1178° 2.20×10^{-2}; daraus innere Verdampfungswärme im Mittel 44000 cal., abnehmend mit steigender Temp. VON WARTENBERG. Mol. Verdampfungswärme 45500 cal. H. C. GREENWOOD (*Z. physik. Chem.* **76**, (1911) 484). Berechnung des Korrektionsfaktors in der Ramsay-Young'schen Formel: W. HERZ (*Z. Elektrochem.* **25**, (1919) 45). Der Dampfdruck des fl. Pb ergibt sich nach $\log p = -3140\alpha/T + 7.85 + \log \alpha$, worin $\alpha = 3.30$ ist. J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 45). Geschm. Pb gibt bei 500° bis 520° keinen Dampf ab. L. LEWIN (*Z. Hyg.* **73**, (1913) 154). Kritische Temp. (die für Hg = 1000 gesetzt): 2000° (ber.). GULDBERG (*Z. physik. Chem.* **1**, (1885) 234). Pb-Verflüchtigung beim Rösten Pb-haltiger Zinkblende: K. SANDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **61**, (1902) 561). — Pb ist im Dampf bei 1870° einatomig. H. v. WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 370).

n) *Magnetische Eigenschaften.* — S. a. Elektromagnetismus unter o, 3. — Diamagnetisch. Das durch Schmelzen kristallinisch gewordene Pb besitzt eine etwa zehnmal größere magnetische Empfänglichkeit [s. a. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1027)] als das durch Hämmern oder Ziehen deformierte. Ist die spez. magnetische Empfänglichkeit des W. 0.79×10^{-6}, so ist die des kristallinischen Pb 2.4×10^{-6}, des deformierten 0.2×10^{-6}. LOUTSCHINSKY (*Compt. rend.* **148**, 1759; *C.-B.* **1909**, II, 503). Die magnetische Empfänglichkeit ist veränderlich. Sie nimmt von −170° bis +327° numerisch ab, ändert sich bei 327° bis 600° nicht. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 657). Die „reduzierte" Susceptibilität als Stütze der Elektronentheorie des Magnetismus: G. BORELIUS (*Ann. Phys.* [4] **58**, 489; *C.-B.* **1919**, III, 113).

o) *Elektrische Eigenschaften.* 1. *Leitfähigkeit.* — Spezifische Leitfähigkeit k/10.4 in reziproken Ohm bei 0° (Hg von 0° = 1.063×10^4) 5.18, J. BERGMANN (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 90); 5.14, E. LORENZ (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 422, 582); 5.111, H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 476); 5.04, BENOIT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342); 5.02, MATTHIESSEN u. VON BOSE (*Pogg.* **115**, (1862) 393); 4.688, A. OBERBECK u. J. BERGMANN (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 810); bei 0° bis 30° 5.06, BERGET (*Compt. rend.* **110**, (1890) 76); bei 7° 5.35, WEBER; bei 15° 4.569. KIRCHHOFF u. HANSEMANN (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 406). Draht (Stab) bei 18° 4.80 (4.84), bei 100° 3.61 (3.64). JAEGER u. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269). Bei 100° 3.60. LORENZ. Fest beim Schmp. 1.98, fl. beim Schmp. 1.04 [ebenso C. BENEDICKS (*Ark. Mat. Fys.* **6**, (1910) Nr. 24; *Rev. Mét.* **8**, (1911) *Extr.*, 20)], bei 358° 1.00, bei 860° 0.81. DE LA RIVE (*Compt. rend.* **57**, (1863) 698). Beim Schmp. 1.057, Temp.-Koeffizient 0.488×10^3 für 327° bis 1000°. P. MÜLLER (*Metall.* **7**, 730; *C.-B.* **1911**, I, 614). El. Widerstand gerade vor dem Schm. 38.7 Mikrohm, gerade nachher 95.0. E. F. NORTHRUP (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **25**, (1914) 388). Er verdoppelt sich beim Schmp. nahezu und wächst dann linear mit der Temp. E. F. NORTHRUP (*J. Franklin Inst.* **179**, (1915) 621). Vgl. a. E. F. NORTHRUP u. V. A. SUYDAM (*J. Franklin Inst.* **175**, (1913) 153). Bei 318° 1.06, geschm. 0.7205. VICENTINI u. OMODEI. Kalt gepreßt [aus den auf das Pt-Widerstandsthermometer bezogenen Angaben umgerechnet nach H. DICKSON (*Phil. Mag.* [5] **45**, (1898) 525)] bei −183° 16.6, bei −78° 7.11, bei 0° 4.91, bei 90.4° 3.57, bei 196.1° 2.71. [Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physik.-Chem. Tabellen*, 3. Aufl., *Berlin* **1905**, 220), welchem Werke obige Angaben zum großen Teil entnommen sind.] — Aeltere Angaben: Bei 17.3° (das Leitvermögen des Ag bei 0° = 100 gesetzt) 7.77, A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, (1858) 428); bei 0° 7.76, BENOIST (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342); bei 0° 8.277, 12° bis 13° 8,245, 100° (verglichen mit der Leitfähigkeit des Ag bei 0°) 5.761, 100° (verglichen mit der

Leitfähigkeit des Ag bei 100°) 8.078. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 242). In abs. Maß (Hg = 1) 4688. A. OBERBECK u. J. BERGMANN (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 792). — Elektrischer Leitwiderstand in internationalen Ohm für 1 ccm 195 (10^7 ω) (ber. aus der Leitfähigkeit). MAHLKE u. HOLBORN bei LANDOLT u. BÖRNSTEIN (*a. a. O.*, 753). Widerstand (der des Cu bei 0° = 100 gesetzt) bei 0° 1076.80, 100° 1482.50, 200° 1888.20. ARNDTSEN (*Pogg.* **104**, (1858) 1). [Vgl. CLAUSIUS (*Pogg.* **104**, (1858) 650).] Widerstand r_0 (Hg = 1) 0.2075, $r_t = 1 + 0.003954\,t + 0.000001430\,t^2$. BENOIST. Spezifischer Widerstand bei 300° 49932, 275° 46897, 250° 43814, 225° 40953, 200° 38047, 175° 35322, 150° 32617, 125° 30151, 100° 27844, 75° 25686, 50° 23663, 25° 22047, 0° 19803, —25° 17958, —50° 16190, —75° 14372, —100° 12610, —125° 10975, —150° 9253, —175° 7624, —189° 6648. G. NICCOLAI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 757, 909; *Physikal. Z.* **9**, (1908) 367). — Pb zeigt in fl. He Ueberleitfähigkeit. F. B. SILSBEE (*J. Wash. Acad.* **6**, (1916) 597). Widerstand bei tiefen Tempp.: H. SCHIMANK (*Ann. Phys.* [4] **45**, (1914) 706). Berechnung der el. Widerstandsänderung mit der Temp. E. GRÜNEISEN (*Physikal. Z.* **19**, (1918) 382). — Verhältnis des Widerstandes R bei t° zu dem bei 0° (R_0) und bei —192° (R_{192}) sowie mittlerer Temp.-Koeffizient des Widerstandes (100 α), sämtlich umgerechnet auf 200°, nach L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] **59**, (1919) 158, 164):

t°	—192	—78	+100	+200	+300
R/R_0	0.2634	0.6911	1.4221	1.8769	2.3786

t°	—78	0	100	200	300
R/R_{-192}	2.624	3.796	5.399	7.126	9.03

t°	—135	—39	+50	+150	+250
100 α	0.3749	0.3963	0.4222	0.4545	0.5022

Temp.-Koeffizienten, kubische: a = 0.004039, b = $0.0_7 8117$, c = $0.0_8 3214$, VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* **1889**, 25; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 177); lineare ($\alpha \times 10^5$) für 0° bis 100°: 411, J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 271), 406, NICCOLAI, 422, F. HENNING (*Z. Instrum.* **1914**, 116), 421, P. W. BRIDGMAN (*Proc. Nat. Acad. Sci.* **3**, 1907) 10), 422, HOLBORN (146); für 18° bis 100° 0.0043, JAEGER u. DIESSELHORST; für das fl. Metall 0.00052. VICENTINI u. OMODEI. — Der Widerstand ändert sich angenähert proportional dem Drucke; Koeffizient $\frac{dR}{R} \times 10^4$ auf 1 Atm. —143. W. C WILLIAMS (*Phil. Mag.* [6] **13**, (1907) 635). Widerstandsänderung bei 25.06° (Draht vom Durchmesser 1.08 mm):

Druck in Atm.	Widerstand in Ohm	$\delta \times 10^7$
1	0.39668	
		194
100	591	
		199
200	512	
		200
400	353	
		166
590	228	
		105
790	145	
		89
990	074	
		90
900	106	
		86
700	174	
		137
500	283	
		190
305	430	
		198
1	669	

S. LUSSANA (*N. Cimento* [4] **10**, (1899) 771). [Vgl. LISELL (*Dissert., Upsala* **1902**).] Durch 1 Atm. vermindert sich der Widerstand von Bleidraht bei 3.8° um 12×10^{-6} des ursprünglichen Wertes. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **11**, (1880) 353; *Wied. Ann. Beibl.* 5, (1881) 449). Für nicht zu starke Drucke (p) gilt bei tiefen Tempp. für den spez. Widerstand (w) $\Delta w/w = \gamma\,p$. γ bei 90° abs. $= -2.25 \times 10^{-6}$, bei 20.3° $= -1.7 \times 10^{-6}$, während LISELL bei 273° $= -1.44 \times 10^{-5}$ fand. H. K. ONNES u. B. BECKMAN (*Verslag Akad. Wetensch.* **21**, (1913) 888; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 1049). Widerstandsänderung und Hall-Effekt bei 290°, 20.3°

und 14.5° abs.: H. K. ONNES u. B. BECKMANN (*Verslag Akad. Wetensch.* 21, (1913) 263). Der spez. el. Widerstand, die Abnahme durch Druck (bis 12000 kg/qcm) und sein Temp.-Koeffizient weichen unwesentlich von den Eigenschaften des Ra-Pb ab. P. W. BRIDGMAN (*Proc. Wash.* 5, (1919) 351; *C.-B.* **1920**, I, 359). — Bei der Dehnung auf die doppelte Länge nimmt der spez. Widerstand eines Drahtes um 2.613 zu. H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **26**, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 44). — Durch schwaches Ausglühen wächst der Widerstand um 0.5 %. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, 379; *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 363). — Durch transversale Magnetisierung wächst der Widerstand ziemlich wenig, mehr als bei Pt und Ta, weniger als bei Bi, Cd, Zn, Ag, Au, Sn, Pd. GRUNMACH u. F. WEIDERT (*Ber. d. physik. Ges.* **4**, 359; *C.-B.* **1907**, I, 605).

2. *Thermoelektrische Eigenschaften.* — Thermo-EMK. in Millivolt gegen Pt bei +100° +0.41 (Stab von 1 bis 2 cm Durchmesser gegossen; die andere Lötstelle auf 0°; ber. aus den gegebenen Daten unter Annahme einer quadratischen Beziehung zwischen Thermokraft und Temp.), W. JAEGER u. H. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269); +0.44 [die in Pt-Graden angegebene Temp. ist nach DICKSON (*Phil. Mag.* [5] **45**, (1898) 527) in Grade des Luftthermometers umgerechnet], DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 118); gegen Hg +0.41. K. NOLL (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 874). Bei +200° gegen Hg 1.03, NOLL; bei —190° gegen Pt +0.21, bei —100° 0.12. DEWAR u. FLEMING. Gegen Cu bei +18° +2.9, JAEGER u. DIESSELHORST (*a. a. O.*, 424); bei +49.2° +3.09, E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] **27**, (1908) 992); bei +70.5° +3.23, WAGNER; bei +100° +3.4. JAEGER u. DIESSELHORST. Gegen Konstantan ist nach P. CERMAK (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 523):

Temp.-Unterschied	Volt $\times 10^{-5}$	Temp.-Unterschied	Volt $\times 10^{-5}$
17.4	4	260	93.6
25	7	277	100.2
64	18.3	292	106.7
100	30	311	114.6
125	40	325	118.3
215	71.7	365	141
254	90.2	383	147.2
		445	173.3

Beim Schmp. tritt eine sprunghafte Aenderung der EMK. nicht auf. P. CERMAK u. H. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **36**, (1911) 575). Aber der Temp.-Koeffizient ändert sich, wohl weil zwischen festem und geschm. Pb eine zusätzliche Thermokraft entsteht. K. SIEBEL (*Das thermoel. Verhalten einiger Metalle usw., Dissert., Kiel*; *Ann. Phys.* [4] **45**, (1914) 839; *C.-B.* **1915**, I, 115). Er wird (wie bei andern Metallen) bei tiefen Tempp. immer kleiner und nähert sich gegen den abs. Nullpunkt hin der Null. G. WIETZEL (*Ann. Phys.* [4] **43**, (1914) 605). Die EMK. zwischen erhitzter und k. Stelle ist Null. N. A. GEZECHUS (*J. russ. phys. Ges.* [I] **39**, (1907) 1; *Sc. Abstr.* [A] **11**, (1908) 245). — Blei steht in der thermoelektrischen Spannungsreihe zwischen Mg und Zinn. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, (1858) 412). — Aenderung der Thermokraft durch mech. Bearbeitung: G. BORELIUS (*Ann. Phys.* [4] **60**, (1919) 381; *C.-B.* **1920**, I, 143). Einfluß des Druckes: unter hydrostatischem Druck bei +58° +5.6 Volt $\times 10^{-12}$, ohne Druck gegen Cu bei 60° +3.2 Mikrovolt. Die Richtung der vom Druck erzeugten Thermokraft bedeutet bei den meisten Metallen [s. die Tabelle a. a. O., 1000] eine Verschiebung des gedrückten Metalles in der thermoelektrischen Spannungsreihe nach Sb zu. WAGNER.

3. *Elektromagnetisches.* — Rotationskoeffizient des Hall-Effekts +0.00009. VON ETTINGSHAUSEN u. NERNST (*Ber. Wien. Akad.* **94**, (1886) 560). Beziehung des Hall-Effekts zur thermoelektrischen Stellung der Metalle: P. DRUDE (*Ann. Phys.* [4] **3**, (1900) 392). —

Peltier-Effekt, in cal. auf 1 Coulomb $\times 10^{-3}$ gegen Konstantan: bei 20° 2.07, 110° 2.83, 235° 3.83, 305° 4.46, 360° 4.92, 440° 5.60. P. CERMAK (*a. a. O.*, 529). Peltier-Effekt in relativem Maße (gemessen mit metallenem Luftthermometer nach Art der Abkühlungsmethode) 22·20. E. EDLUND (*Pogg.* 143, (1871) 404. 534). [Siehe WINKELMANN (*Handb. Physik*, 2. Aufl., 1908, V, 73).] Peltier-Wärme 2.43 Kal. H. JAHN (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 422) bei WINKELMANN. [S. a. K. BAEDEKER (*Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Braunschweig* 1911, 73).] — Corbino-Effekt [über dessen Natur s. O. M. CORBINO (*Physikal. Z.* 12, 561; *C.-B.* 1911, II, 827)]: E. P. ADAMS u. A. K. CHAPMAN (*Phil. Mag.* [6] 28, (1914) 692). — Der Thomson-Effekt ist merklich Null, BERG (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 447); nicht völlig. BATTELLI (*Phys. Rev.* 2, (1888) 722). Er ändert sich stetig mit der Temp., aber nicht linear. P. CERMAK (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 1195). — [Vgl. a. ds. Handb. V, 1, 785].

4. *Lichtbogen-, Funken- und Glimmentladung.* — Ueber Abhängigkeit der Spannungen bei Induktor- und statischen Entladungen von der Funkenlänge s. ds. Handb. IV, 1, 786. — Die Geschwindigkeit der durch die Oszillation eines Selbstinduktionsfunkens erzeugten leuchtenden Dämpfe ist nicht merklich abhängig von Aenderungen der Kapazität, wächst mit der Funkenstrecke und nimmt ab mit größer werdender Selbstinduktion des Entladungsstromkreises. G. A. HEMSALECH (*Compt. rend.* 154, (1912) 767). In fl. Ar zeigt Pb bei Funkenentladung in 30 Minuten Spuren eines grauweißen Pulvers, durch Lichtbogen 160 mg bläulichschwarze Substanz. F. FISCHER u. H. ILIOVICI (*Ber.* 41, (1908) 4449; *C.-B.* 1909, I, 342). — Einfluß einer Pb-Kathode auf die Länge des Crookes'schen dunklen Raums: F. W. ASTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 87, (1912) 437). Gasabsorption von Pb-Elektroden in Geißlerröhren: B. HODGSON (*Physikal. Z.* 13, 595; *C.-B.* 1912, II, 895). Bei der Geißlerentladung in Luft und H tritt Polarisation ein, die erheblich über 2 Volt liegt, wesentlich von der Vorbehandlung der kathodischen Sonde abhängig und an Stellen der stärksten Ionisation am kleinsten ist. E. RUMPF (*Ann. Phys.* [4] 59, (1919) 1). Die *lichtelektrische Wirkung* des durch eine dünne Ag-Schicht filtrierten Lichtes einer Hg-Lampe wird durch Pb mehr geschwächt als durch Al und Zn, weniger als durch Messing, Sn, Ni, Fe, Cu, Pt, Au und besonders Silber. G. REBOUL (*Compt. rend.* 158, 477; *C.-B.* 1914, I, 1143).

5. *Elektrokapillarität.* — Das geschm. System $Pb/PbCl_2$ zeigt kein kapillarel. Phänomen, wohl aber Pb/KCl (KJ,KCl; NaJ,NaCl), und zwar wie ein wss. Kapillarelektrometer. Empfindlichkeit von Pb/KCl bei 850° 3×10^{-5} Amp. G. VON HEVESY u. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* 74, 443; *C.-B.* 1910, II, 1182).

6. *Elektromotorisches Verhalten.* — Reiben mit Seide macht positiv elektrisch. W. M. JONES (*Phil. Mag.* [6] 29, (1915) 261). — *Gegen Flüssigkeiten.* — [S. a. das Verhalten als Kathode und als Anode im Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbb."]. Wird die eine von zwei Bleidrahtelektroden, die W. berühren, bewegt, so wird sie positiv elektrisch. ST. PROCOPIU (*Bul. soc. Rom.* 3, 187; *C.-B.* 1915, I, 1041). — Bleielektroden, die in neutralen Lsgg. sehr scharf das Potential des Pb geben, werden erhalten durch Verbleien von ausgeglühtem Pt-Draht in schwach saurer etwa 0.005 n. Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in ausgekochtem W., Abspritzen des weißlichen schlammigen Nd. mit ausgekochtem W. und sofortiges Einsetzen in das zu messende Element, sodaß der verbleite Teil vollkommen in den Elektrolyten untertaucht. Das Potential ändert sich nach etwa 15 Min. um 0.5 bis 1 Millivolt und zeigt dann immer stärker werdende Schwankungen. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 198). Es ändert sich nicht mit dem Alter des Bleis. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906). — Spez. Elektrodenpotential (ber. aus dem Gleichgewichtsverhältnis 2.98 für die Rk. Sn (fest) + $Pb^{++}(ClO_4^-)_2$ = Pb (fest) + $Sn^{++}(ClO_4^-)_2$ in verd. $HClO_4$ bei 25°) bezogen auf die mol. H-Elektrode + 0.132 ± 0.002 Volt, A. A. NOYES u. K. TOABE (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1537); 0.1318 Volt bei 25°. In einem Element —Pb, gesättigte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ‖ 0.10 n. KCl,HgCl,Hg + ist die Pb-Elektrode konstant und bis auf 0.3 Millivolt reproduzierbar, wenn sie durch elektrolytisches Niederschlagen von Pb auf Pb hergestellt ist. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 792). Potential 0.1293 gegen die n. H-Elektrode, 0.4121 gegen die n. HgCl-Elektrode, F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 611); 0.4125 Volt (gemessen bei Ggw. von PbJ_2 und KJ), G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906; *C.-B.* 1918 I, 988); (gegen Na_2SO_4, $PbSO_4$) bei 25° 0.4696. W. E. HENDERSON u. G. STEGEMAN (*J. Am. Chem.*

Soc. **40**, (1918) 84). Absolutes Potential gegen Lsgg. [Einzelheiten weiter unten] von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ —0.079, $Pb(NO_3)_2$ —0.115, $PbCl_2$ —0.095 Volt, B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 212); gegen $PbSO_4 + H_2SO_4$ und gegen $PbCl_2$ nach W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 338):

Elektrolyt		Aequivalent-Konz.	Ionen-Konz.	Abs. Potential
$PbSO_4 + H_2SO_4$	1.033	1.04 (H_2SO_4)	0.53	0.001
	1.064	2.05	0.96	0.000
	1.141	4.6	1.68	0.022
	1.192	6.4	1.90	0.041?
$PbCl_2$		gesättigt	0.020	0.101
				(ber. —0.083)

Normal-Potential gegen 1 mol. n. $Pb^{\cdot\cdot}$-Lsg. —0.402 Volt. W. H. LEWIS (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 171). Gegen $H^{\cdot}$ in Lsg. der Chloride gef. 0.182, der Nitrate 0.162, NEUMANN; auf Normalkonz. korr. 0.133, 0.138, Mittelwert 0.136, N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 314); in n/100 und n/10 wss. $Pb(NO_3)_2$ + 0.148 Volt. F. M. G. JOHNSON u. N. T. M. WILSMORE (*Trans. Faraday Soc.* **3**, (1907) 77; *Elektrochem. Z.* **14**, (1908) 227). Potential gegen die n.-Elektrode in $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. nach SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **20**, (1904) 512):

Konzz. in g-Aeq.	0.72	0.10	0.022	0.0072
Volt	—0.438	—0.456	—0.472	0.487

Potential in n. NaOH bei niedrigen Stromdichten +0.21 Volt, bei 0.05 Amp./qdm + 0.40, Entladungspotential von H an Pb > +0.32. O. P. WATTS u. N. D. WHIPPLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **32**, (1918) 276). Potential in n. NaHS (mit H_2S gesättigt) gegen die $H^{\cdot}$-Elektrode —0.727 Volt., P. P. LEBEDEW (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 893); in mit PbS gesättigter 0.05 n. NaSH-Lsg. —0.790 Volt. CL. IMMERWAHR (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 477). EMK. gegen KCN-Lsgg. nach S. B. CHRISTY (*Elektrochem. Z.* **8**, (1901/2) 198; *C.-B.* **1902**, I, 157):

Konz. des KCN	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	0
	+0.200	0.160	0.110	0.070	0.050	0.040	0.040	0.040

— In KJ 0.185, NaS 0.190; Einfluß des negativen Ions: KCl 0.195, KBr 0.194, K_2SO_4 0.194, KNO_3 0.193. W. D. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 289). — In verschiedenen Salz-Lsgg. nach K. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 309):

In Lsgg. von	Gef. EMK. Volt	Abs. EMK. Volt	Verdünnungen in l
KCl	0.546	—0.014	
$Na_2S_2O_3$	0.553	—0.007	
KBr	0.561	—0.001	
$KHH_4C_4O_6$	0.564	+0.004	200
KJ	0.617	+0.057	4000
NH_3	0.650	+0.090	
$K_4Fe(CN)_6$	0.652	+0.092	4000
KCN	0.697	+0.137	5000
Na_3PO_4	0.703	+0.143	8000
K_2CrO_4	0.709	+0.149	
$(NH_4)_2CO_3$	0.714	+0.154	
Na_2CO_3	0.739	+0.179	
K_2S	0.612 bis 0.760	+0.062 bis 0.200	10000
KOH	0.788	+0.228	10000

Gegen Säuren in Millivolt nach W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 601):

Konz.	1 l	10 l	100 l
HCl	—8	—33	—43
HBr	+62	+25	+9
HJ	+215	+136	+89
HNO_3	+58	+4	—18

Konz.	2 l	20 l	200 l
H_2SO_4	−89	−111	−98

Konz.	3 l	30 l	300 l
H_3PO_4	−69	−73	−51

Konz.	1 l	30 l	100 l
Ameisensäure	−49	−67	−68
Essigsäure	−39	−47	−49
Propionsäure	−112	−48	−49
Oxalsäure	−37	−98	−124
Benzolsulfosäure	−89	−75	+37

Kathodenpotential gegen die Hg_2SO_4-Hg-Elektrode von poliertem und rauhem Pb gegen verd. H_2SO_4 für 0.1 Amp./qcm und 12° 1.97 u. 1.90 Volt. Ggw. eines andern Stoffes verändert es. So steigt es bei 25 qcm Bleifläche in 2 n. H_2SO_4 bei 0.1 Amp./qcm auf Zusatz von 2 g Pyrrolidon zu 50 ccm Fl. um mehr als 0.05 Volt. J. Tafel (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 641; *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 118). Pb wird in H_2SO_4 um 0.25 bis 0.33 Volt edler (gegen Ni und H), wenn es mit $PbSO_4$ bedeckt ist. Ch. M. van Deventer (*Chem. Weekbl.* **13**, (1916) 472). — Gegen wss. Blei-Lsgg. nach B. Neumann:

	A	B	C	D
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ normal	0.481	0.481	0.476	0.476
$Pb(NO_3)_2$	0.445	0.445	0.438	0.439
$PbCl_2$ gesättigt	0.465	0.465	0.458	0.458

(A = Pb elektrolytisch abgeschieden und unter KCN geschmolzen, B = $PbSO_4$ (aus Bleiacetat) mit KCN reduziert, und das Pb in Streifen geschnitten, C = Amalgam, D = Amalgamierte Pb-Streifen. Die Werte sind wahre Volt, auf die Hg-HCl-Elektroden bezogen). — Potential gegen die HgCl-Normalelektrode in gemischten äq.-n. Lsgg. mit Alkalisalzen nach St. Labendzinski (*Dissert., Breslau*; *Z. Elektrochem.* **10**, (1903) 78):

Konzentration an Bleisalz	an Alkalisalz	Nitrate	Chloride	Acetate
1	0	0.434		0.473
1	1	0.452		0.526
0.1	0	0.455	0.456	0.478
0.1	0.1	0.462		0.500
0.1	1	0.483		0.552
0.01	0	0.485	0.481	0.489
0.01	0.01	0.483		0.497
0.01	1	0.522	0.541	0.541

In gesättigter $PbCl_2$-Lsg. gegen Hg in HgCl: $E = 0.4916 - 0.000132\,t$. Günther. — Potential in 100 ccm 2%ig. NaOH-Lauge, der 3 ccm = 3.63 g Nitrobenzol zugesetzt sind: 1.789 bis 1.863. W. Löb u. R. W. Moore (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 434). — Gegen $H^·$ in der Lsg. in fl. NH_3 für n/100·$Pb(NO_3)_2$ + 0.553. Johnson u. Wilsmore. EMK. (bezogen auf die n. HgCl-Elektrode = 0.56 Volt) gegen n/10 LiCl in Pyridin +0.090 Volt, gegen n/10 LiCl in 1 Vol. W. bei Ggw. von 3 Vol. Pyridin +0.077, bei Ggw. von 1 Vol. Pyridin +0.125, in 1 Vol. W. bei Ggw. von 1 Vol. Pyridin +0.096, gegen n/10 LiCl in W. +0.128 Volt. L. Kahlenberg (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **6**, (1904) 57). — Das elektrol. Potential (gegen $PbCl_2$) ist gleich dem von RaB und von ThB. Z. Klemensiewicz (*Compt. rend.* **158**, 1889; *C.-B.* **1914**, II, 753).

Gegen Metalle und Kohlenstoff. — Gegen Zn in H_2SO_4 in 0,100 Volt: in H_2SO_4 51, NaOH 32, KOH 32, Na_2SO_4 51, $Na_2S_2O_3$ 45, KNO_3 43, $NaNO_2$ 51, K_2CrO_4 41, $K_2Cr_2O_7$ 78, K_2SO_4 51, $(NH_4)_2SO_4$ 53, $K_4Fe(CN)_6$ 51, K_3FeCN_6 81, KSCN 53, $NaNO_3$ 50, $Sr(NO_3)_2$ 51, $Ba(NO_3)_2$ 52, KNO_3 48, $KClO_3$ 54, $KBrO_3$ 51, NH_4Cl 51, KJ 41, NaCl 51, KBr 47, KCl 52, Na_2SO_3 41, NaBrO 73, Weinsäure 61, Kaliumnatriumtartrat 51. G. Magnanini (*Atti dei Linc. Rend.* **6**, (1890) 182; *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 371). Gegen Zn in Lsg. der Sulfate gef. 0.528, 0.511, 0.504, 0.493, Wright u. Thompson (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 188; **19**, (1885) 1); 0.653, 0.667, 0.673, 0.670 (auf Normalkonzz. korr.).

N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 314); in Lsg. der Chloride gef. 0.581, WRIGHT u. THOMPSON, auf Normalkonzz. korr. 0.583, WILSMORE; gef. 0.557, 0.528, 0.522, 0.506, 0.503, 0.496, BAILLE u. FÉRY, korr. 0.592, 0.614, 0.625, 0.618, 0.616, 0.611, WILSMORE; in KCl 0.564, NaCl 0.558, BANCROFT; in Lsg. der Jodide gef. 0.448, korr. 0.594, WRIGHT u. THOMPSON; in KJ 0.559, NaJ 0.557; in KBr 0.548, NaBr 0.534, BANCROFT; in Lsg. der Acetate gef. 0.598, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.600, Mittelwert 0.624 ± 0.009. WILSMORE. Einfluß des negativen Ions: KCl 0.526, KBr 0.528, K_2SO_4 0.527, KNO_3 0.526. BANCROFT. Gegen Cd in Lsg. der Nitrate gef. 0.899, 0.935, 0.949, WRIGHT u. THOMPSON, 0.921, JAHN, 0.937, 0.907, BRAUN (*Wied. Ann.* **16**, (1882) 562; **17**, (1882) 592); auf Normalkonzz. korr. 0.907, 0.927, 0.933, 0.913, 0.927, 0.926, Mittelwert 0.922 ± 0.003, WILSMORE; in Lsg. der Chloride gef. 0.256, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.254, WILSMORE; in KCl 0.190, NaCl 0.193, BANCROFT; in Lsg. der Bromide gef. 0.252, WRIGHT u. THOMPSON, 0.247, Mittelwert 0.250, WILSMORE; in KBr 0.179, NaBr 0.182. Einfluß des negativen Ions: KCl 0.195, KBr 0.194, K_2SO_4 0.194, KNO_3 0.193. BANCROFT. Gegen Bi (Kathode) in KCl 0.233, NaCl 0.231, KBr 0.234, NaBr 0.233, KJ 0.222, NaJ 0.232. BANCROFT. Gegen Cu in Lsg. der Acetate gef. 0.477, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.480, N. T. M. WILSMORE: gef. 0.483, JAHN, korr. 0.482, Mittelwert 0.486 ± 0.005, N. T. M. WILSMORE; in Lsg. der Nitrate gef. 0.478, 0.493, 0.505, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.475, 0.490, 0.505. WILSMORE. Gegen Fe in Lsg. der Sulfate gef. 0.110, 0.115, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.278, 0.242, Mittelwert 0.260. N. T. M. WILSMORE. Gegen Hg in feuchtem O +0.62, in trockenem O —0.07, C. CHRISTIANSEN (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 661; *Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 633); in Lsg. der Nitrate gef. 0.902, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.902. WILSMORE. Gegen Ag in Lsg. der Chloride gef. 0.481, WRIGHT u. THOMPSON, korr. 0.921, WILSMORE; 0.5282 + 0.000197 t, J. N. BRÖNSTED (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 754), 0.5277 + 0.000210 t. GÜNTHER. EMK. der Zelle Bleiamalgam-$PbSO_4$-Na_2SO_4,$10H_2O$-Hg_2SO_4-Hg bei 18° 0.96343 Volt, bei t° = 0.96463 + 0.000174 (t —25) + 0.00000038 (t —25). W. E. HENDERSON u. G. STEGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 84). Gegen Graphit in W. 0.93. H. GÖTZ u. A. KURZ (*Wied. Ann. Beibl.* **14**, 295; *J. B.* **1890**, 328). EMKK. (Mittel aus der in Klammern beigefügten Zahl der Beobachtungen) von Ketten mit Lsgg. in fl. NH_3 bei —33.5°: Pb| $Pb(NO_3)_2$(n/10)|$Cd(NO_3)_2$,$4H_2O$ (gesättigt)|Cd (2) —0.515 (±0.000) Volt, dieselbe mit n/100$Pb(NO_3)_2$ (3) —0.495 (±0.001). F. M. G. JOHNSON u. N. T. M. WILSMORE (*Trans. Faraday Soc.* **3**, (1907) 75; *Elektrochem. Z.* **14**, (1908) 225). — Die Stellung in der Spannungsreihe ändert sich mit dem Wechsel des nichtwss. Lösungsmittels nicht. J. NEUSTADT u. R. ABEGG (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) *Arrhenius-Festbd.*, 486).

7. *Elektrochemisches Aequivalent.* — 0.0111823. G. VAN DYK (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 569).

8. *Passivität.* — Pb, von dem ein passiver Zustand nicht bekannt ist, zeigt in der Lsg. einiger Sauerstoffsalze ein der Passivität ähnliches Verhalten. Die Kombination Pb/$Na_2SO_4 \cdot H_2CrO_4$/Pt besitzt vor Stromschluß die EMK. 1.78 Volt, sogleich nach Kurzschluß < 1 Volt. Beim Strom von 33 und 66 Thermoelementen bedeckt sich die Pt-Anode mit einer Schicht PbO_2, und, wenn diese genügend dick und zusammenhängend geworden ist, mit O-Blasen. Ist Pb Anode in der Lsg. von Nitraten, so entsteht kein PbO_2: es verbindet sich mit dem Anion zu Nitraten. W. HITTORF (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 401). [S. ferner O. SACKUR (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 954); W. J. MÜLLER (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 577); M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 8).] Die Passivität ist ziemlich sicher durch eine Oxydschicht bedingt. W. R. DUNSTAN u. J. R. HILL (*J. Chem. Soc.* **99**, (1911) 1853). Die Passivität, die Pb-Anoden in Lsgg. erlangen, deren Anionen wl. Pb-Verbb. geben, ist als mechanische (durch Deckschichten veranlaßte) erwiesen worden. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 101). Sie ist auch beim Nichtvorhandensein einer sichtbaren Schicht (von PbO_2) zu beobachten. C. W. BENNETT u. W. S. BURNHAM (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 397). Passiv wird das in NaOH bei niedrigen Stromdichten aktive Pb bei 10 Milliamp./qcm in 15 Min., bei 100 in 40 Sek., E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* **109**, (1916) 1073); in neutraler und alkal. $K_4Fe(CN)_6$-$K_3Fe(CN)_6$-Lsg. durch B. einer Deckschicht von PbO_2, G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 211); in NaSH-Lsg. P. P.

Lebedew (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 895). — Polarisiert sich nicht in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. M. Le Blanc (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 33).

9. *Zerstäubung.* — Verstäubbarkeit als Kathode im Glimmstrom (kräftiger Induktionsstrom) in stark verd. Luft 75.04, wenn Au = 100. Crookes (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891) 88). — Verstäubt als Elektrode bei Uebergang des Lichtbogens in fl. Argon. F. Fischer u. Fr. Schröter (*Ber.* 43, 1442; *C.-B.* 1910, II, 8). — W. trübt sich sehr schnell, wenn Bleielektroden in ihnen zerstäubt werden. H. Finger (*Z. wiss. Phot.* 7, (1909) 351). Wird in stark verd. H_2SO_4 (4 g konz H_2SO_4 in 1 l W.) eine Pt-Anode eingesenkt und mit einer Kathode aus Bleidraht, dessen Ende eine frische Schnittfläche hat, die Oberfläche der Säure berührt, so stäubt bei etwa 24 Volt das Pb als eine schwarze Wolke von dem Drahte ab. Nach wenigen Sekunden hört der Vorgang auf. Er wiederholt sich, wenn eine frische Schnittfläche erzeugt wird. Bei stärkerer Verd. der H_2SO_4 (1.5 bis 2 g konz. H_2SO_4 in 1 l W.) zerstäubt das Pb bei gleicher kathodischer Stromdichte leichter. Ein in die Säure als Kathode gesenktes Bleiblech von 1 qcm einseitiger Oberfläche zerstäubt bei einer Stromstärke von 0.25 bis 0.5 Amp. (36 Volt) sehr kräftig. Diese Zerstäubung dauert mit abnehmender Stärke eine Anzahl Sekunden (manchmal über eine Minute) an. Die Zerstäubung ist bei höherer Spannung (72 Volt und darüber), sodaß kathodische Stromdichten von 1 bis 2 Amp./qcm einseitiger Bleifläche zustande kommen, ungleich energischer und hält sehr wesentlich länger an. Zusatz einer geringen Menge $K_2Cr_2O_7$ oder Polieren der blank gekratzten Fläche mit einem Stahlstück verhindert die Zerstäubung. In HCl verläuft der Vorgang wie in H_2SO_4, in 1%ig. HNO_3 (auch hier unter lebhafter Gasentw. an der Kathode) merklich leichter. Zusatz einer geringen Menge $K_2Cr_2O_7$ verhindert die Zerstäubung. In schwach salpetersaurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg., in die ein Cu-Draht als Kathode eingesenkt wird, scheidet sich das Pb pulverig daran ab und stäubt gleichzeitig zum Teil von dem Drahte fort. Die Abscheidung des pulverigen Pb überwiegt die Zerstäubung. Die Zerstäubung von Pb-Kathoden in Alkalien ist (zum Unterschiede von der Zerstäubung in sauren Elektrolyten) unabhängig von der Konz. der Lsg., verläuft weiter, ohne nach einiger Zeit aufzuhören, und erfordert keine frisch geschnittene oder sonst blank gemachte Bleifläche. Uebereinstimmend dagegen zeigen die Flächen, von denen Pb abstäubt, in alkal. wie sauren Elektrolyten charakteristische eingefressene sehr blanke Stellen mit gerundeten, wie geschmolzen erscheinenden Ecken und Kanten. Mit KOH-Lsg. 1 : 2, einem kleinen Platinblech als Anode und einem Bleidraht als Kathode läßt sich die Zerstäubung bereits bei 4 Volt zeigen. Wird die kathodische Stromdichte während des Zerstäubens verringert, so verschwindet die Zerstäubung, und es findet nur Entw. von H statt. Beim langsamen Heben und Senken eines schmalen kathodischen Platinstreifens läßt sich diese Erscheinung mit 10 bis 20 Volt Spannung sehr leicht zeigen. G. Bredig u. F. Haber (*Ber.* 31, (1898) 2741). In verd. wss. NaOH findet bei 0.7 Volt lebhafte Entw. von H und Auflockerung des Pb statt, bei 1.5 Volt Verstäubung. Sack (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 285). Zusatz einer sehr kleinen Menge $K_2Cr_2O_7$ hebt die Zerstäubung auf. Bredig u. Haber.

C. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Luft, Sauerstoff und Ozon.* — [Vgl. a. bei Pb und O.] — α) *Gegen Luft.* — Oxydiert sich oberflächlich bei Berührung mit der Luft, stärker bei Ggw. von Säuren. Berthelot (*Compt. rend.* 91, 871; *J. B.* 1880, 356). — Bei gewöhnlicher Temp. behält das Pb an trockner Luft seinen Glanz, v. Bonsdorff (*Pogg.* 41, (1837) 385); mehrere Tage, wenn es nach dem Dest. in der Leere lange in dieser aufbewahrt ist. B. Lambert u. H. E. Cullis (*J. Chem. Soc.* 107, (1915) 210). An feuchter Luft wird es matt, mit erst gelbbrauner, dann blauer, dann grauer Fär-

bung. Frisch dest. wird gleich danach von feuchter Luft sehr schnell angegriffen, zunächst lange in W. gelegtes sehr viel langsamer. Es entsteht H_2O_2, das PbO in höhere Oxyde verwandelt. LAMBERT u. CULLIS. Unter W. bildet sich an Luft, die frei von CO_2 ist, Bleihydroxyd. v. BONSDORFF. — Pb liefert in Ggw. von W. und verd. Säuren H_2O_2. SCHÖNBEIN (*Verh. Basl. naturf. Ges.* [2] 1, 432). Die Fähigkeit, in feuchter Luft H_2O_2 zu bilden, ist schwächer als bei den in der Volta'schen Spannungsreihe höher stehenden [s. dagegen W. RUSSEL (*Chem. N.* 77, 167; *C.-B.* 1898, I, 1083; *Proc. Roy. Soc.* 64; *C.-B.* 1899, I, 1003)] Metallen Mg, Al, Zn, Cd, Ni, Kobalt. W. MERCKENS (*Ann. Phys.* [4] 16, 667; *Z. angew. Chem.* 18, 489; *C.-B.* 1905, I, 1626). Pb gibt weniger H_2O_2 als sein Amalgam. SCHÖNBEIN. Die fördernde Wrkg. des Hg beruht nach SCHÖNBEIN darauf, daß die unedlen Metalle durch Amalgamierung feiner verteilt werden und dem W. und O eine größere, immer rein metallische Oberfläche bieten. Nach M. TRAUBE (*Ber.* 15, (1882) 2428) wirken die Amalgame der unedlen Metalle schwächer reduzierend und zerstören darum das H_2O_2 weniger leicht als die Metalle selbst. — $PbCl_2$ enthaltendes Pb zerfällt an der Luft allmählich zu einem hauptsächlich aus $Pb(OH)_2,PbCO_3$ bestehenden Pulver. [Näheres bei Einw. von NaCl-Lsg.] C. MATIGNON (*Compt. rend.* 154, 1609; *C.-B.* 1912, II, 485). — Wird Pb an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in Bleiasche, ein gelbbraunes pulvriges Gemenge von metallischem Pb und gelbem PbO, das bei längerem Erhitzen an der Luft vollständig in PbO übergeht. — Wird Pb an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, so verbrennt es mit weißem Lichte zu PbO: *Bleiblumen, Flores Plumbi.* — [Weiteres über das Verhalten gegen Luft bei Ggw. von W. siehe weiter unten (S. 94, 96).]

β) Gegen Sauerstoff. — Reiner O zeigt eine geringere Verwandtschaft zu Pb als atmosphärische Luft. W. MÜLLER (*Ber.* 3, 84; *J. B.* 1870, 209). Er greift kurz nach der Dest. in der Leere sehr schnell an. LAMBERT u. CULLIS. — Jungfernblei enthält 0.00237 % O, solches mit 0.02 % Sb 0.00363; Weichblei, mit 0.02 % Sb 0.00250 %, mit 0.1 % Cu 0.00343, mit 0.2 % Cu 0.00566, mit 1.0 % Cu 0.03661 O. Mit steigendem Gehalt des Pb an Cu nimmt die Menge des Gesamt-O zu. Es konnte auch künstlich keine größere Menge O dem Pb einverleibt werden. G. LUNGE u. E. SCHMIDT (*Z. angew. Chem.* 1892, 665; *C.-B.* 1893, I, 368). — Bildet mit konz. Mineralsäuren und O Wasserstoffperoxyd. M. TRAUBE. — Fein verteiltes Pb gibt beim Schütteln mit W. und O zuerst weißes $Pb(OH)_2$ [vgl. a. unter *α*)], das sich bei fortgesetztem Schütteln gelblich färbt und dann durch sein Verhalten zu KJ einen Gehalt an PbO_2 verrät; die Fl. enthält in diesem Falle kein H_2O_2. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 93, 35; *J. B.* 1864, 172). — O wirkt bei 132° in 5 Minuten wenig ein; bei 180° entsteht nach 5 Minuten ein gelber Fleck; bei 197° ist die Wrkg. nicht merklich stärker; über 227° wächst sie beträchtlich. W. MANCHOT (*Ber.* 42, (1909) 3946). Da das Gleichgewicht $Pb_2 + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$ unter Atm.-Druck bei etwa 2075° liegt, muß sich der in geschm. Pb gelangende O chem. binden, ohne daß er nebenbei mech. gel. wird. Dafür sprechen auch alle Wahrnehmungen im Großbetrieb. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 39, (1915) 885).

γ) Gegen Ozon. — Bei Einw. von Ozon auf blank gefeiltes feuchtes Pb entsteht ein schwacher Nebel, der aus PbO bestehen dürfte. C. ENGLER u. W. WILD (*Ber.* 29, 1929; *J. B.* 1896, 353). — Mit 1 %ig. Ozon werden bei 100° die ersten Spuren einer Rk. erhalten; bei 132° entsteht in 1 Minute eine ziemlich starke goldgelbe Färbung, die durch Braun hindurch nach ungefähr 5 Minuten stahlblau wird. Bei weiterer Steigerung der Temp. wird die Einw. des Ozons immer kräftiger und schneller. Die auftretenden Farben sind denen beim Ag ähnlich. Bei 180° ist in 1/2 Minute die angegriffene Stelle sehr stark stahlblau gefärbt, bei 197° in 5 Sekunden (bei längerem Verweilen auf dieser Temp. beginnt die Farbe wie bei Ag zu verblassen), gegen 227° sofort

(aber langsamer als bei Ag). Bei 315° nimmt Pb sehr schnell eine blaugraue Farbe an. Die entstehende Oxydschicht beeinträchtigt die Wrkg. des Ozons sehr. Die Färbungen sind jetzt schmutzig blau-braun und scheinen auch weniger stark zu sein. Doch ließ sich auf geschm. Pb von 335° bis 385° noch Zunahme der Wrkg. des O_3 feststellen, wenn die schützende Oxydschicht schnell entfernt wurde. Wegen der zunehmenden Wrkg. des O_2 war es unmöglich zu erkennen, ob bei weiterer Temperaturerhöhung die Wrkg. des O_3 wieder abnimmt (wie bei Ag und Hg). Wird Pb in konz. HNO_3 bis zur beginnenden Entw. von NO erhitzt und danach mit W. abgespült, so reagiert es mit 3 bis 4 %ig. Ozon noch ungefähr 10 Sekunden unter B. eines deutlich gelben Flecks. Diese Rk. tritt sowohl in feuchtem Zustande ein, als auch, wenn das Metall durch Abspülen mit A. und Abschwenken getrocknet worden ist. MANCHOT.

b) *Gegen Wasserstoff.* — Geschm. Pb kann auf 1 Vol. 0.11 bis 0.15 Vol. H absorbieren. G. NEUMANN u. F. STREINTZ (*Monatsh.* 12, (1891) 642; *C.-B.* 1892, I, 428). H ist unl. in Blei. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* 43, (1910) 896); KRUMBHAAR (*Dissert.*, *Leipzig* 1910, 43, 44, 56, 65). Von geschm. Pb scheint, nach den Erfahrungen im Hüttenbetriebe, H weder gel. noch gebunden zu werden. STAHL. Die Mengen sind so gering, daß eher auf ein Nichtaufnehmen von H zu schließen ist. Bei der Elektrolyse von H_2SO_4 mit Pb-Kathode haftet H nur oberflächlich am Blei. J. SHIELD (*Chem. N.* 65, 195; *C.-B.* 1892, I, 810). Es wird in beträchtlichen Mengen von Bleiblech, mehr noch vom Schwammblei aufgenommen. E. RUMPF (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 163). Von der Bleischwammelektrode des Sammlers wird ionisierter H aufgenommen, F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 38, (1899) 355), nicht. M. CANTOR (*Monatsh.* 11, (1890) 444). S. a. G. MEYER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 278); FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* 35, (1883) 67); GLADSTONE u. TRIBE (*On the Chemistry of Secondary Batteries*, 48); SCOTT (*Wied. Ann.* 67, (1899) 388). [S. a. Pb und H.] Die in festem Pb gel. Gase werden beim Erhitzen nur langsam abgegeben. M. GUICHARD (*Bull. soc. chim.* [4] 11, (1912) 49).

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffoxyde.* — 1. N ist bis 600° unl. in geschm. Blei. SIEVERTS u. KRUMBHAAR. Dafür sprechen auch die Erscheinungen im Hüttenbetriebe. STAHL. N gibt im elektrischen Lichtbogen eine Verb. (äußerst feine Anflüge oder auch nur Anlaßfarben), die wahrscheinlich Nitrid ist. L. ARONS (*Naturw. Rdsch.* 14, 453; *J. B.* 1899, 654). — 2. N_2O oxydiert Pb langsam bei 300° und wird selbst zu Stickstoff. Nitrose Dämpfe wurden nicht beobachtet. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 870; *Compt. rend.* 120, (1895) 618). — 3. NO oxydiert zu PbO. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, (1892) 1419). Auf ein Gemenge von NO und H (am besten 1 : 3) wirkt Pb katalytisch zur B. von NH_3, am kräftigsten, wenn es fein verteilt und frisch reduziert ist. Dies gilt auch für andere Metalle. B. B. ADHIKARY (*Chem. N.* 112, (1915) 163). — 4. NO_2 oxydiert langsam von 200° an zu basischem Nitrat. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 115, (1892) 236). — 5. N_2O_5 wird durch Pb nicht zers. R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] 6, (1872) 142; *Ber. Berl. Akad.* 1872, 545; *Pogg.* 147, (1872) 113).

d) *Gegen Schwefel, Selen und ihre Oxyde.* — 1. In Berührung mit S läuft Pb blau an. FR. KNAPP (*J. prakt. Chem.* [2] 43, 305; *J. B.* 1891, 407). — 2. SO_2 wird bei hinreichender Temp. und genügendem Teilgasdruck von Pb unter B. von PbS zers., SCHIFF (*Ann.* 117, (1861) 95); gibt bei mäßigen Tempp. PbS und SO_3. Letzteres führt zunächst zur B. von PbO und dann von PSO_4: $Pb + 3SO_2 = PbS + 2SO_3$; $Pb + 2SO_3 = PbSO_4 + SO_2$; oder zusammengezogen: $2Pb + 2SO_2 = PbS + PbSO_4$. Die Menge der einzelnen Prodd. ändert sich hauptsächlich mit der Temp. der Verss. Die letzte Gleichung ist die Umkehrung der zweiten der von PERCY aufgestellten 3 Fundamentalgleichungen für die Gewinnung des Pb. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 666). SO_2 scheint von geschm. Pb nicht gel. zu werden, STAHL; wird von ihm aufgenommen. Bei

gleich bleibender Temp. nimmt der Druck eines abgeschlossenen Vol. des SO_2 ab bis zu einem unveränderlichen Werte, der dem Gleichgewichte von $PbSO_4$ mit PbS und Pb entspricht. Ist $PbSO_4$ (durch Umwandlungen im Bodenkörper, Umsetzung zu PbO, $PbSO_4$ usw.) verschwunden, so sinkt der Druck wieder bis zu einem zweiten Haltepunkte und, wenn dieser nach einiger Zeit überschritten ist, bis zu sehr kleinen Werten. R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle* **1909**, 181). [S. a. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* **40**, (1917) 2185) sowie unter PbS und $PbSO_4$.] [Ueber Einw. von wss. SO_2 s. unter m) (S. 85).] — 3. Se verbindet sich beim Erhitzen mit Pb unter Feuererscheinung zu einer grauen, porösen, weichen M., die beim Polieren silberweiß wird. LITTLE (*Ann.* **112**, (1859) 211; *C.-B.* **1860**, 122). — 4. SeO_2 und SeO_3 enthaltende Gase (aus Ag-Raffinerien) greifen Pb an, das nur 0.1% Sb enthält. W. G. SMITH u. A. A. HEIMROD (*Chem. Met. Engng.* **21**, (1919) 360).

e) *Gegen Halogene und gasförmige Halogenverbindungen.* — 1. Fl wandelt Pb schon in der Kälte bei genügender Dauer vollständig in $PbFl_2$ um; beim gelinden Erwärmen tritt lebhafte Verbrennung ein. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 224). — 2. Cl wird von Pb sehr langsam und ohne Feuererscheinung gebunden. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 129; *J. B.* **1859**, 6). Fl. Cl wirkt auf Pb in Abwesenheit von HCl nicht. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 102). — 3. Br bildet bei Ggw. von wasserfreiem Ae. schnell $PbBr_2$. Im allgemeinen werden die Metalle schneller angegriffen, wenn man sie in den Br enthaltenden Ae. bringt oder das mit Ae. versetzte Metall mit Br übergießt, als wenn man sie zuerst in Br taucht und dann in den Ae. einbringt. NICKLÈS (*Compt. rend.* **52**, (1861) 869). — 4. Geschm. J löst Pb nicht. E. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 200). — 5. HFl greift unter ihrem Sdp. Pb nicht an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 6. HCl (rein) greift in der Kälte nicht an, aber bei geringer Beimengung von O langsam. Die Ggw. von W. verzögert die Rk. auffallend. BERTHELOT (*Compt. rend.* **125**, (1897) 746; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 73). — 7. HJ greift Pb mit Heftigkeit an. Das PbJ_2 krist. in bemerkenswerter Weise. DE VILLE (*Compt. rend.* **42**, (1856) 894). — 8. NOCl bildet bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° ein Nitrosochlorid. J. J. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 655).

f) *Gegen Phosphor und Phosphorhalogenide.* — 1. P wird bis zu 15% von schm. Pb absorbiert. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* **13**, (1820) 114). Pb nimmt beim Erhitzen im P-Dampfe etwas unter seinem F. nur sehr wenig P auf und gibt ihn im Augenblicke des Erstarrens unter Spratzen wieder ab. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY (*Compt. rend.* **98**, 1378; *J. B.* **1884**, 2787). — 2. $POCl_3$ wirkt selbst bei 250° nur spurenweise ein. B. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, 820; *Ber.* **13**, 845; *J. B.* **1880**, 274). — 3. PFl_3Cl_2 gibt bei 180° PFl_3 und Bleichlorid. C. POULENC (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 458; *J. B.* **1891**, 445).

g) *Gegen Kohlenstoff und gas- oder dampfförmige Kohlenstoffverbindungen.* — 1. Pb verflüchtigt sich beim Glühen mit Kohle und sublimiert als Karbid in schwarzen metallglänzenden Flittern. JOHN (*Berl. Jahrb.* **1820**, 320). — 2. Kohlenwasserstoffe, CO und CO_2 sind nach den Erfahrungen des Hüttenbetriebs unl. in geschm. Blei. STAHL. — 3. C_2H_2 wirkt, wenn es rein und trocken ist, in 20 Monaten nicht auf Pb; rohes feuchtes vermehrt das Gew. des Pb um weniger als 1%. Letternmetall und Schnelllot läßt es fast unverändert. H. RECKLEBEN u. J. SCHEIBER (*Chem. Ztg.* **39**, (1915)

42). C_2H_2 ändert bis zum Schmp. die phys. Beschaffenheit des Pb nicht und führt keinen C ein. Der abgelagerte C verbrennt ohne Rückstand. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 86). — 4. CO wird bei mehrstündigem Erhitzen mit Pb im geschlossenen Rohr auf 550° zu CO_2 oxydiert. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, 305; *C.-B.* **1901**, 771). Leitet man ein Gemenge von CO und CO_2 durch ein Bleigefäß, in dem sich Kalkmilch befindet, so entsteht ein Anflug von rotem Bleioxyd. G. GORE (*Chem. N.* **48**, 295; *J. B.* **1883**, 336). — 5. Festes CO_2 bringt Pb (glatte, dünne Scheiben) zum Mitschwingen. Durch die starke Gasentw. an der Berührungsstelle des Pb und des stark zusammengepreßten CO_2 entsteht ein lauter Ton, indem das Gas nur an den besten Berührungsstellen entwickelt wird, hier schlecht entweichen kann und so in Vibration versetzt wird und den Ton erzeugt. L. BLECKRODE (*Phil. Mag.* [5] **38**, 81; *J. B.* **1894**, 361). — 6. CN verhält sich wie gegen Kupfer. BERTHELOT. — 7. Von chlorierten Kohlenwasserstoffen wirken sd. CCl_4, C_2HCl_3, $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5 ein; $C_2H_2Cl_2$ nicht. S. G. SASTRY (*J. Soc. Chem. Ind.* **35**, (1916) 94).

h) *Gegen andere Elemente.* — [Näheres unter den einzelnen späteren Abschnitten.] — 1. B (amorphes) löst sich in geschm. Pb nicht merklich. H. GIEBELHAUSEN (*Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 251). — 2. K und Pb sind miteinander mischbar. Der F. des Pb wird durch Zusatz von K bis 275° erniedrigt. D. P. SMITH (*Z. anorg. Chem.* **56**, 109; *C.-B.* **1907**, II, 2029). Na löst wenig Pb; die maximale Menge beträgt auf 100 g nur 1.25 mg; sie verursacht eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.21°, G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 445); von 0.3°. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 668; vgl. **61**, (1892) 888). Beim F. des Pb findet eine plötzliche Erhöhung der Temp. statt, um 100° bis 200° bei den Schmelzen mit 31.6% bis 26.4% Natrium. C. H. MATHEWSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, 171; *C.-B.* **1906**, II, 1175). — 3. Ca löst sich in geschm. Pb unter Feuererscheinung. Bei niedriger Temp. bleibt das Ca auf der Schmelze schwimmen (infolge der Unterschiede der Dichten) und oxydiert sich derart, daß es sich später auch oberhalb 600° nicht mehr löst. In Stückchen von 0.2 g eingetragen, löst sich das Ca bei etwa 700° schnell auf; die Temp. steigt dann jedesmal bis um 250°. Bei Schmelzen mit mehr als 6.0% Ca treten Seigerungserscheinungen auf, die sich durch stetes Umrühren beseitigen lassen. L. DOŃSKI (*Z. anorg. Chem.* **57**, 269; *C.-B.* **1908**, I, 1037). — 4. Al läßt sich nicht mit Pb zusammenschmelzen. DEVILLE; HIRZEL (*Programm d. Handelslehranst. Leipzig* 1858; *J. B.* **1858**, 138). Auch A. G. C. GWYER (*Z. anorg. Chem.* **57**, 147; *C.-B.* **1908**, I, 1033), der Pb mit Al in Jenaer Glasröhren unter H schmolz, konnte weder im festen noch im fl. Zustande Mischbarkeit beobachten. Der F. des Pb wird durch Zusatz von Al nicht merklich erniedrigt. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 888). [Vgl. C. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 492; **12**, (1894) 1014]. — 5. Si und Pb sind praktisch nicht mischbar; eine gegenseitige Erniedrigung des F. ist nicht bemerkbar. S. TAMARE (*Z. anorg. Chem.* **61**, 44; *C.-B.* **1909**, I, 435). Pb löst wenig Si; 100 T. bei 1250° 0.024, 1330° 0.070, 1400° 0.150, 1450° 0.210, 1550° 0.780 T. Silicium. H. MOISSAN u. F. SIEMENS (*Compt. rend.* **138**, 657; *Ber.* **37**, 2086; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1008; *C.-B.* **1904**, I, 1059). — 6. Der F. des Cr wird durch Pb (27%) erniedrigt. G. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* **59**, 429; *C.-B.* **1908**, II, 1241). — 7. Mn nimmt bis zur Sättigung 10.1% Pb auf. R. S. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* **57**, 31; *C.-B.* **1907**, II, 888). — 8. As wird von geschm. Pb ohne Feuererscheinung aufgenommen. Das Pb wird dadurch spröde und erhält blättriges Gefüge. BOLLEY. — 9. Pb und Sb sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **2**, (1897) 394; *Contrib. à l'étude des alliages, Paris* **1896/1900**, 131). Festes Sb löst bis zu 12 At.-% Pb auf. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 869; *C.-B.* **1908**, I, 110). — 10. Te wird von geschm. Pb leicht aufgenommen. G. ROSE (*Pogg.* **18**, (1830) 68). Der Erstarrungspunkt des reinen Pb wird durch kleine Mengen Te sehr erhöht. H. FAY u. C. B. GILLSON (*Am. Chem.*

J. 27, 81; *C.-B.* **1902**, I, 707). — 11. Pb vereinigt sich mit Bi leicht in jedem Verhältnis und unter Verdichtung. Muschenbroek. — 12. Zn wird leicht von geschm. Pb aufgenommen. Das Pb wird dadurch härter, ohne bei irgendeinem Verhältnis die Duktilität zu verlieren. J. F. Gmelin. Das Pb scheint höchstens 1.5 % Zn aufnehmen zu können. F. Reich (*J. prakt. Chem.* **78**, 328; *Pogg.* **109**, 541; *J. B.* **1859**, 201). Die kritische Temp., von der ab Zn und Pb in allen Verhältnissen mischbar sind, liegt etwas über 900°, W. Spring u. E. Romanoff (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 29; *J. B.* **1896**, 26); bei etwa 920°. R. E. Curry (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 589; *C.-B.* **1910**, I, 418). Die Eigenschaften des Zinkblechs werden durch Pb nicht oder ungünstig beeinflußt. O. Meyer (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 538). — 13. Pb bildet mit Cd bis zu 4 At.-% Cd Mischkristalle. Herschkowitsch (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 123); A. Stoffel (*Z. anorg. Chem.* **53**, 152; *C.-B.* **1907**, I, 1310). — 14. Pb bildet mit In feste Lsgg. in allen Mischungsverhältnissen. N. Kurnakoff u. S. Shemtschushny (*Z. anorg. Chem.* **64**, 149; *J. russ. phys. Ges.* **41**, 1182; *C.-B.* **1909**, II, 1971). — 15. Pb fällt Sn aus seinen Salz-Lsgg., in HNO_3-Lsg. fast vollständig, in HCl- und H_2SO_4-Lsg. unter B. eines Gleichgewichtszustandes. O. Sackur (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **20**, 512; *C.-B.* **1904**, I, 863). Festes Pb löst bis zu 20 % Sn auf, Sn kein Blei. N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 528; *C.-B.* **1907**, II, 2027). Sn löst sich in Pb bis zu 16 %. W. Rosenhain u. P. A. Tucker (*Proc. Roy. Soc.* **81**, (1908) 331; *C.-B.* **1909**, I, 140). — 16. Mit Tl bildet Pb feste Lsgg. N. Kurnakoff u. N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **38**, (1906) 1146; *C.-B.* **1907**, I, 1243); K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* **52**, 452; *C.-B.* **1907**, I, 941). Infolgedessen tritt stets Diffusion ein. Sie wächst mit steigender Temp. schnell an; ist schon bei Zimmertemp. nachzuweisen. G. Masing (*Z. anorg. Chem.* **62**, 265; *C.-B.* **1909**, II, 340). Durch Zusatz von Pb wird der F. des Tl erhöht. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **65**, 35; *C.-B.* **1894**, I, 266). — 17. Fe und Pb sind nicht ineinander l. und bilden keine Verbb. E. Isaac u. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **55**, 58). — 18. Ni und Pb sind nur begrenzt mischbar. Voss (*Z. anorg. Chem.* **57**, 45; *C.-B.* **1908**, I, 806). [Näheres s. ds. Handb. V, 1, 1438.] — 19. Co und Pb lösen sich fl. gegenseitig nur in ganz beschränktem Maße und bilden weder Mischkristalle noch Verbb. K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* **59**, 313; *C.-B.* **1908**, II, 1159); F. Ducelliez (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 621; *C.-B.* **1908**, II, 150). [Näheres s. ds. Handb. V, 1, 1544.] Pb drückt den F. des Co herab, das im fl. Zustande Pb lösen kann. Das Co scheidet sich während des Erkaltens der Mischung so gut wie in reinem Zustande ab. F. Ducelliez (*Compt. rend.* **150**, 98; *Bull. soc. chim.* [4] **7**, 201; *C.-B.* **1910**, I, 904). — 20. Pb nimmt bei steigenden Tempp. wachsende Mengen Cu auf. F. Reich (*J. prakt. Chem.* **78**, 328; *Pogg.* **109**, 541; *J. B.* **1859**, 201). Die Gefrierpunktskurve zeigt ein Minimum bei etwa 40 % Pb und verläuft dann von 45 % bis 80 % fast horizontal. Es ließ sich weder eine chem. Verb. noch eine eutektische Mischung nachweisen. Durch den Zusatz von Pb scheiden sich kleine Kügelchen von Pb aus, die die Homogenität des Cu unterbrechen. Pb beeinflußt die Streckbarkeit des Kupfers. A. H. Hiorns (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 616; *C.-B.* **1906**, II, 830). Aus geschm. Cu entfernt Blei H und CO als solche, SO_2 unter B. von PbO und Cu_2S. W. Stahl (*Met. Erz* **14**, (1917) 365). [Weiteres s. ds. Handb. V, 1, 1329.] — 21. Pb und Ag lassen sich in allen Mengenverhältnissen zusammenschmelzen. Levol. Verbb. sind nicht vorhanden. K. Friedrich (*Metall.* **3**, 1; *C.-B.* **1906**, II, 413). [Näheres s. *ds. Handb.* V, 2, 220.] — 22. Durch Zusatz von Au wird der F. von Pb fort-

schreitend erniedrigt. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* **6**, (1890) 160; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 909). ANDREWS (*Engng.* **66**, (1898) 541) beschreibt Legierungen mit ganz geringem Pb-Gehalt (0.2%). [Weiteres s. ds. Handb. V, 2, 325]. — 23. Pb amalgamiert sich mit Hg unter Aufnahme von Konstitutionswärme und wird dadurch stärker positiv. J. REGNAULD (*Compt. rend.* **52**, 533; *Dingl.* **162**, 75; *Techn. J. B.* **7**, (1861) 141). Lösungswärme von 1 Mol. Pb in verd. Amalgam 2940 und 2650 cal. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1906). In sd. Hg neigt das Pb-Atom zur Assoziation. E. BECKMANN u. O. LIESCHE (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 171). [Weiteres s. *ds. Handb.* V, 2, 1219.] — 24. Pb und die Platinmetalle [Näheres s. *ds. Handb.* V, **3** und **4**]: Pb und Pt bilden drei Verbb., deren keine unzersetzt schmelzbar ist. DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* **54**, 364; *C.-B.* **1907**, II, 785). Pt löst sich in Pb einatomig. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* **6**, (1890) 158; *Chem. N.* **62**, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 888). Vgl. N. PUSCHIN u. P. LASCHTSCHENKO (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 23; *Z. anorg. Chem.* **62**, (1909) 34). Beim Abtreiben Ag und Au enthaltender Pt-Legierungen wird umso mehr Pb zurückgehalten, je geringer die Ag-Menge ist. Das Zurückhalten scheint mit der Schmelzbarkeit des Korns zusammenzuhängen. W. J. SHARWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 412). Pb und Pd vereinigen sich beim Zusammenschmelzen unter Feuererscheinung. FISCHER (*Schw.* **51**, (1827) 192; *Pogg.* **71**, (1827) 431). Pb macht Pd leichtflüssig. CHENEVIX (*Gehl.* **1**, (1803) 174). Pd löst sich in Pb einatomig, HEYCOCK u. NEVILLE; bildet mit ihm fünf Verbb. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 357). Die Härte des Pb, etwa 1.5, wird durch Pd erhöht. N. PUSCHIN u. N. PASCHSKI (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 826; *C.-B.* **1908**, II, 1567).

i) *Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde sowie gegen Alkalisulfide.* — 1. NaOH-Lsg. (0.923 g NaOH in 100 ccm W.) wirkt sehr kräftig und löst viel Pb auf (430 mg auf je 11.831 qcm Oberfläche). A. WAGNER (*Dingl.* **221**, 260; *J. B.* **1876**, 217). 102.5 g NaOH in 1 l W. lösen in 7 Tagen bei 20° auf 1 qdm Metalloberfläche 0.2957 g Pb, in 2 Stunden bei 100° 0.1489 g; 205 g NaOH in 1 l W. in 7 Tagen bei 20° 0.0560 g, in 2 Stunden bei 100° 0.0375 g; 510 g NaOH in 1 l W. in 7 Tagen bei 20° 0.03004 g, in 2 Stunden bei 100° 0.0333 g. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* 9, (1886) 47; *Dingl.* 261, (1886) 133). NaOH-Lsg. wirkt auf Pb stark ein, auf Legierungen von Pb wenig oder gar nicht. VENATOR (*Dingl.* **261**, (1886) 133). Sammelbericht über die Einw. von Alkalien auf Pb: R. H. GAINES (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 766). — 2. Pb als Anode in Na(OH)-Lsg. bleibt bei geringen Stromdichten zuerst blank und geht als zweiwertiges Ion in Lsg. K. ELBS u. J. FORSSELL (*Z. Elektrochem.* **8**, 760; *C.-B.* **1902**, II, 1090). In KOH liefern Bleielektroden mit Wechselstrom unter starkem Zerfall Kaliumplumbit [s. dieses]. F. JIRSA (*Z. physik. Chem.* **94**, (1920) 1). [Näheres s. im Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen".] — 3. Die Löslichkeit in n. NaOH (bei 38°) wird durch Na_3AsO_4 sehr wenig, etwas mehr durch manche Oxydationsmittel ($KMnO_4$, KNO_3, $NaClO_3$) und durch Amalgamieren herabgesetzt. Pikrinsäure erhöht die Löslichkeit in 2%ig. NaOH (bei 46°) stark. So lösen 180 ccm in 45 Stdn. von 60 qcm Fläche 0.077 g Pb und 0.0185 von amalgamiertem, dagegen 1.3030 und 1.4685 bei Gew. von 5 g Pikrinsäure. O. P. WATTS u. N. D. WHIPPLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **32**, (1918) 275). — 4. Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd und C geht der O des OH an die Kohle. F. HLAVATI (*D.-R.-P.* 250128, 25. 2. 1911; *C.-B.* **1912**, II, 775). — 5. Kalkwasser löst in Ggw. von Luft Pb leicht. H. ENDEMANN (*Am. Chem. J.* **19**, 1890; *J. B.* **1897**, 919; *C.-B.* **1898**, I, 180). [S. a. unter r[3], 4, β); dort auch Angriff durch Mörtel.] — 6. Natriumsulfid-Lsg. löst Pb, und zwar eine Lsg. von 4.4 oder 3.35 g Na_2S in 1 l W. auf 1 qdm Oberfläche in 7 Tagen bei 20° 0.0082 g Pb, in 2 Stunden bei 100° 0.0170 g Blei. LUNGE u. WEIBEL. Aus NaSH-Lsg. (1 Mol., mit H_2S gesättigt) wird, auch

wenn das Pb mit Pt-Draht umwickelt ist, kein H entwickelt. P. P. LEBEDEW (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 895).

k) *Gegen Ammoniak und Ammoniumsalze.* — 1. Wss. NH_3 löst langsam Blei. W. R. HODGKINSON u. N. E. BELLAIRS (*Chem. N.* 71, 73; *J. B.* 1895, 552). Bei längerm Eintauchen bildet sich ein Nd. von $Pb(OH)_2$ und eine Lsg. von Suboxyd. Konz. NH_3-Lsg. hatte in 3 Tagen 0.0139 % Pb aufgenommen. ENDEMANN. — 2. NH_4Cl-Lsg. löst Pb; eine von 1 g NH_4Cl in 100 ccm W. auf 11.831 qcm Oberfläche bei Zutritt von CO_2-freier Luft 12 mg Pb, bei Zutritt von CO_2-haltiger Luft 5 mg Blei, A. WAGNER (*Dingl.* 221, 260; *J. B.* 1876, 217); auf 1 qdm Oberfläche in 8 Tagen bei 20° 0.142 g Pb, in 2 Stunden 0.050 g Pb. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* 9, (1886) 47; *Dingl.* 261, (1886) 132). — 3. NH_4NO_3 in eiskalter Lsg. greift an; das Pb überzieht sich mit unl. Nitrit. W. R. HODGKINSON u. A. M. COOTE (*Chem. N.* 90, 142; *C.-B.* 1904, II, 1099). 0.020 g NH_4NO_3 in 1 l enthalten nach 24 Stunden 13.0, nach 72 Stunden 25.0 mg Pb; 0.040 g nach 24 Stunden 15.0, nach 72 Stunden 72.0 mg Pb; 0.080 g nach 24 Stunden 15.0 mg Blei. Die Lsg. von 0.020 g NH_4NO_3 und 0.060 g $CaCl_2$ in 1 l nimmt in 72 Stunden 1.8 mg Pb, die von 0.070 g NH_4NO_3, 0.100 K_2CO_3 und 0.200 Na_2SO_4 in 1 l nach 72 Stunden 0.4 mg Blei auf. P. MUIR (*Chem. N.* 25, 294; *Dingl.* 205, 542; *J. B.* 1872, 252). Geschm. NH_4NO_3 greift gleichfalls Pb an. Der Vorgang ist so zu denken, daß zunächst NH_3 abgespalten wird und das Metall Nitrat bildet. Hierbei wird H frei, der das Nitrat zu Nitrit reduziert, und dieses entwickelt mit dem Ammoniumsalz Stickstoff. HODGKINSON u. COOTE.

l) *Gegen Säuren des Stickstoffs und deren Salze.* — 1. Körper, die HNO_2 zerstören, verringern, zu HNO_3 gesetzt, die Auflösungsgeschwindigkeit. Zusatz von HNO_2 erhöht sie in geringerem Maße. Es lösen bei 15° bis 18° Lsgg., die in 15 ccm enthalten:

HNO_3	4.5286	14.122	0.8562	1.7062	4.2407	4.1721	0.684	Spur
HNO_2	0	0	0.122	0.2219	0.1704	0.5089	0.2754	0.158
reines Pb	2.22	0.015	3.05	2.64	3.67	4.52	15.01	0.8

Pb wird also in geringerem Grade von getrennten Lsgg. von HNO_3 oder HNO_2 angegriffen als von einem Gemisch beider. V. H. VELEY (*J. Soc. Chem. Ind.* 10, 206; *C.-B.* 1891, I, 861). [Vgl. unter 2).]

2. Konz. HNO_3 greift Pb wenig an, augenscheinlich infolge der B. eines Ueberzuges von $Pb(NO_3)_2$, das zwar in W. oder verd. Säure, aber nicht in konz. HNO_3 l. ist. G. LUNGE u. E. SCHMID (*Z. angew. Chem.* 1892, 666). HNO_3 wirkt langsam. C. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* 22, 397; *J. B.* 1892, 603). HNO_3, etwa von einer D. von 1.37 aufwärts, läßt sich in der Kälte in bleiernen Gefäßen aufbewahren. Am wenigsten leidet das Pb zwischen D. 1.40 und 1.425; doch auch stärkere Salpetersäuren greifen in der Kälte das Pb kaum mehr als H_2SO_4 von der gewöhnlichen Konz. (96 %ige) und viel weniger als solche von höchster an. Bei gewöhnlicher Temp. werden in 30 Tagen gelöst:

D. der HNO_3	1.210	1.262	1.305	1.330	1.348	1.371	1.404	1.425	1.458	1.480	1.498
% HNO_3	33.82	41.64	48.26	52.37	55.45	59.57	65.09	70.98	79.33	86.05	93.10
Gewichtsverlust, g auf 1 qm Pb	3710.8	1803.8	900.1	552.0	397.9	261.1	194.9	195.8	516.0	733.5	378.4
Verhältniszahl	1904	926	462	283	204	134	100	100.5	265	376	194

(Die „Verhältniszahl" bedeutet, daß der abs. Wert der für den geringsten Angriff von HNO_3 gesetzten Einheit von 100 = 194.9 Gewichtsverlust auf 1 qm Pb-Fläche bei einer Einw. von 30 Tagen bei gewöhnlicher Temp. ist.) Es findet zuerst ein ziemlich regelmäßiges Sinken des Angriffs statt, schnell von D. 1.2 bis 1.3, dann langsamer bis 1.4. Die Einw. ist am schwächsten bei D. 1.404 oder 65.1 %

HNO_3 und bleibt so bis D. 1.425. Dann wächst der Angriff wieder, sodaß bei D. 1.480 der Gewichtsverlust das $3^1/_2$ fache des geringsten beträgt; darüber hinaus werden die Ergebnisse unregelmäßig. Die Zunahme des Angriffes bei konzentrierteren Säuren läßt sich vielleicht so deuten, daß der durch die Schwerlöslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ gewährte Schutz durch die stärkere chemische Wrkg. der Säure mehr als ausgeglichen wird; vielleicht auch dadurch, daß die stärksten Säuren nicht mehr frei von Untersalpetersäure (bzw. HNO_2) zu halten waren, die den Angriff verstärken mag. Die Unregelmäßigkeiten über D. 1.480 hinaus lassen sich kaum auf einfache Weise erklären. LUNGE u. SCHMID. — Bei 35° werden in 1 Stunde gelöst:

Gehalt an HNO_3 in %	15.76	22.76	29.00	34.43	35.35	40.31
Gewichtsverlust dmg auf 1 qm Pb	2.92	7.56	14.49	11.29	10.41	5.60

Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt demnach bis zu einer bestimmten Konz. zu und dann schnell ab. Die Zunahme wird durch die mit der Stärke der Säure wachsende Kraft der Einw., die Abnahme durch die geringe Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in konz. HNO_3 bedingt. Es lösen 100 T. Lösungsmittel [wss. Säure oder W. in ihr? BODLÄNDER (*J. B.* **1891**, 861)] bei 35°:

Konz. der HNO_3	0	15.76	22.76	29.00	40.31 %
Löslichkeit	64.91	10.25	5.98	3.01	1.62

Temperatursteigerung von 35° auf 40° erhöht die Menge des von 40.31 % ig. HNO_3 gelösten Pb von 5.60 auf 7.32 dmg Pb in der qm-Stunde. Die Menge der entstandenen HNO_2 nimmt mit der Zeit der Einw. bis zu einem Höchstwert zu. Ruhe verringert die Auflösungsgeschwindigkeit. VELEY. — Rote rauchende HNO_3, D. 1.520, löst in 30 Tagen 6.990 g auf 1 qm Pb-Fläche. Die Verhältniszahl 194.9 : 100 ist 354. LUNGE u. SCHMID. Bei der Einw. der HNO_3 bildet sich nach MONTEMARTINI auch etwas NH_3, nach E. DIVERS (*J. Soc. Chem.* **43**, 443; *J. B.* **1883**, 304) außerdem NH_2OH. Pb reagiert auf HNO_3 der D. 1.05 bis 1.35 viel schneller als Cu und erzeugt bei gleicher Säurekonz. mehr N_2O, weniger höhere Stickstoffoxyde. G. O. HIGLEY (*Am. Chem. J.* **17**, 18; *J. B.* **1895**, 571). Verd. HNO_3 löst Pb leicht und schnell. 0.381 Pb erzeugen mit verd. HNO_3 (1 : 2) bei 14° 10.56 ccm Gas mit 41.47 % NO_2, 51.23 NO und 7.30 N_2, oder, auf das At.-Gew., d. h. auf die 2H äquivalente Menge ber., in ccm: 57.37 gesamt, 23.79 N_2O, 19.39 NO, 4.19 N_2. J. J. ACWORTH u. H. E. ARMSTRONG (*J. Chem. Soc.* [2] **15**, 54; *J. B.* **1877**, 222). — Gemenge von stärkster HNO_3 und stärkster H_2SO_4 wirken in der Kälte äußerst wenig auf Pb ein. Weichblei (Köln) verlor nach 30 Tagen bei gewöhnlicher Temp.: durch Einw. gleicher Vol. von H_2SO_4-Monohydrat und HNO_3, D. 1.498, 38.2 g, Verhältniszahl 20; durch Einw. von Monohydrat und rauchender HNO_3, D. 1.520, 35.0 g Pb auf 1 qm, Verhältniszahl 18. LUNGE u. SCHMID.

3. KNO_3-Lsg. löst Pb. Die Lsg. von 1 g KNO_3 in 100 ccm W. löste in einer Woche bei Zutritt von CO_2-freier Luft 14 mg Pb; die abfiltrierte Lsg. enthielt kein Metall. 1 g KNO_3 in 100 ccm W. löste bei Zutritt von CO_2 und Luft 20 mg Pb auf 11.831 qcm Metalloberfläche; die abfiltrierte Lsg. war metallhaltig. A. WAGNER (*Bayer. Ind. Gewerbebl.* **1876**, 1; *Dingl.* **221**, (1886) 260). Ist die W.-Menge gering (Brei von KNO_3), so greift KNO_3 bei Luftzutritt wie W. an, bei Luftabschluß schützt es. In beiden Fällen setzt KNO_3 den Angriff des Pb durch W. herab, während $(NH_4)NO_3$ bei Luftzutritt ihn beträchtlich verstärkt. CARNELLY u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 15). Auch das Gemisch von KNO_3 und Alkalisulfat oder -carbonat greift an. Die Lsg. von 0.070 g KNO_3 und 0.504 g K_2SO_4 in 1 l W. löst in 72 Stunden 0.5 mg Pb auf 5600 qmm Metalloberfläche; die von 0.020 g KNO_3 und 0.050 Na_2SO_4 in 1 l W., in 24 Stunden 2.0 mg, in 48 Stunden 2.0 mg Pb; die Lsg. von 0.040 g KNO_3 und 0.212 g Na_2SO_4 in 1 l W. in 24 Stunden 0.8, in 48 Stunden 1.0, in 72 Stunden 1.2 mg Pb; die von 0.045 g KNO_3 und 0.308 g K_2CO_3 in 1 l W. in 72 Stunden 0.3 mg Pb. P. MUIR (*Chem. N.* **25**, 294; *Dingl.* **205**, 254; *J. B.* **1872**. 252). Ueber Einw. von $(NH_4)NO_3$ s. unter k) [S. 83]. Alkalinitrate werden zu Nitriten reduziert, die Pb lösen. SCHÖNBEIN; P. FORTNER

(*Arch. Hyg.* **54**, 325; *C.-B.* **1906**, I, 951). Die Elektroreduktion von KNO_3 und $LiNO_3$ durch Wechselstrom erfolgt an Pb-Elektroden viel schneller als an Cu, viel langsamer als an Cd. J. KLIATCHKO u. CH. BINGGELY (*Ann. chim. anal.* **22**, (1917) 81). — 4. Pb löst sich in einer wss. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ beim Erwärmen auf. PROUST. [Ueber die dabei entstehenden Prodd. s. unter Pb und N.] — [Einw. von Nitrosylschwefelsäure s. unter m) (S. 86, 88).]

m) *Gegen Säuren des Schwefels und deren Salze.* — 1. Wss. Lsg. von SO_2 gibt beim Erhitzen mit Pb im geschlossenen Rohr auf 200° nur $PbSO_4$, kein Bleisulfid. GEITNER (*Ann.* **129**, 350; *J. B.* **1864**, 142).

2. Die Wrkg. von Schwefelsäure ist zu vernachlässigen. A. J. HALE u. H. S. FOSTER (*J. Soc. Chem. Ind.* **34**, (1915) 464). Schon k. H_2SO_4 greift Pb an. Das fast reine Hydrat mit etwa 99.8% H_2SO_4 löst auf 1 qdm Metalloberfläche bei 20° in 6 Tagen 1.790 Pb, bei 100° in 2 Stunden 847 g. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* **9**, (1886) 47; *Dingl.* **261**, (1886) 132). Beim Versand der H_2SO_4 in hermetisch geschlossenen Pb-Gefäßen werden diese [wegen der großen Reinheit des Bleis, R. R. TATLOCK (*Chem. N.* **42**, 314; *J. B.* **1880**, 328)] infolge der H-Entw. sehr stark aufgetrieben. Bei Anwendung einer 0.42% Sb enthaltenden Bleisorte bleibt diese Erscheinung fast aus. J. NAPIER jr. (*Chem. N.* **42**, 314; *J. B.* **1880**, 328). H_2SO_4, die in Bleigefäßen konz. wird, greift, wenn man die Temp. von 200° bis 205° nicht überschreitet, das Pb nicht merklich an. KUHLMANN (*Dingl.* **93**, (1844) 131). Vgl. a. H. D. HEMPTINNE (*Chronique de l'Industrie* **1872**, 206; *Dingl.* **205**, (1872) 419). Nur konz. heiße H_2SO_4 greift an. Bei der Rk. entsteht nur SO_2. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, (1890) 69; *J. B.* **1891**, 263). Erwärmt man reines Pb mit konz. H_2SO_4 (0.2 g Pb mit 50 ccm H_2SO_4 von 66° Bé), so tritt erst bei etwa 175° namhaft Gas auf und nimmt bis 190° zu. Bei 230° bis 240° wird unter Entw. von SO_2 und H und Abscheidung von S plötzlich Pb völlig in $PbSO_4$ verwandelt, das sich in der H_2SO_4 löst. A. BAUER u. P. V. MERTENS (*Dingl.* **216**, 328; *Ber.* **8**, 210; *J. B.* **1875**, 214). Vgl. MALLARD (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, (1874) 114). Konz. H_2SO_4, D. 1.842, wirkt auf reines Weichblei anfangs sehr schwach. Bei 175° entwickeln sich nur sehr wenige Gasblasen, auch bei 220° kaum mehr. Von da ab werden sie größer. Bei 260° löst sich das Pb augenblicklich unter heftigem Aufschäumen vollständig auf, unter B. von SO_2 und freiem S. Unterbricht man die Wärmezufuhr bei Eintritt der Rk., so geht diese weiter und die Temp. steigt auf 275°. Weichblei verliert beim Erhitzen im offenen Kolben mit reiner H_2SO_4, D. 1.66, (Sdp. 180°) in 10 Stunden bei 220° bis 225° 224.3 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche. Verhältniszahl (22.43 = 100) 100. Die H_2SO_4 kann sich bei der Erhitzung mindestens bis zur D. 1.774 (63° Bé) konzentrieren. G. LUNGE u. E. SCHMID (*Z. angew. Chem.* **1892**, 663); E. SCHMID (*Dissert.*, *Basel* **1892**). Mit steigendem Gehalt an SO_3 wächst der Angriff auf das Pb zunächst proportional, dann äußerst schnell. Das „schon etwas veränderte Monohydrat" mit 98.85% H_2SO_4 greift bereits 13½ mal so stark an wie englische H_2SO_4 von 96.57%, also frisches wohl etwa 20 mal so stark; Säure mit 20% SO_3 72 mal so stark. Darüber hinaus ist viel stärkerer Angriff zu erwarten, wenn auch die Verss. ihn nicht ergaben. [Gründe im Original.] In 10 Stunden bei 50° verlor Pb durch konz. H_2SO_4 mit 79.30% SO_3 und 96.57% H_2SO_4 64.0 g auf 1 qm Metalloberfläche, Verhältniszahl (64.0 = 100) 100; durch Monohydrat (technisch) mit 80.69% SO_3 und 98.85% H_2SO_4 867.5 g, Verhältniszahl 1356; durch Monohydrat (abs.) mit 81.68% SO_3 und 100% H_2SO_4 1300.0 g, Verhältniszahl 2031; [durch Monohydrat mit 99¾% H_2SO_4 unter Luftabschluß nach 6 Tagen bei 20° 1.790 g auf 1 qdm Metalloberfläche, das sind 3.48% Pb, nach 2 Stunden bei 100° 1.847 g auf 1 qdm, das sind 3.65% Pb. LUNGE (*Chem. Ind.* **1886**, 47)]; durch Oleum mit 83.49% SO_3 und 10.11% freiem SO_3 1899.6 g, Verhältniszahl 2968; durch Oleum mit 85.31% SO_3 und 20.07% freiem SO_3 2052.5 g, Verhältniszahl 3207; durch Oleum mit 87.10% SO_3 und 29.77% freiem SO_3 2008.8 g, Verhältniszahl 3139; durch Oleum mit 88.92% SO_3 und 39.68% freiem SO_3 1801.5 g, Verhältnis-

zahl 2815; durch Oleum mit 89.90% SO_3 und 45.01% freiem SO_3 1649.7 g. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 666); SCHMID. — [Ueber das Verhalten von Pb gegen H_2SO_4 bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen".]

Nitrose Schwefelsäure greift im konz. Zustande alle Pb-Sorten und bei allen Tempp. stärker als reine an. Bei verdünnterer Säure (D. 1.72 bis 1.76) ist der Angriff etwas schwächer als bei reiner Säure, infolge des Entstehens einer dichten Schicht von $PbSO_4$. Bei noch verdünnteren Säuren, bei denen sich aus der Nitrosylschwefelsäure freie HNO_2 und HNO_3 bildet, ist der Angriff wieder stärker. Die nitrosen Säuren wirken bei 65° bis 70° am wenigsten, wenn ihre D. zwischen 1.60 und 1.50 liegt, also in den Grenzen, die bei richtigem Kammerbetriebe ohnehin bei der „Kammersäure" eingehalten werden. Bei konzentrierteren und verdünnteren Säuren leidet in Ggw. von N-O-Verbb. das Pb mehr, im letzteren Falle proportional mit der vorhandenen (oder sich bildenden) HNO_3. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 671). Bei D. 1.3 überschreitet der Angriff den der starken Nitrose von D. 1.71. Ein direkter Zusatz von ein wenig freier HNO_3 zu der schwachen Säure bringt sofort deren Einw. auf das Pb auf den fast vierfachen Betrag. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 660). Weichblei (Freiberg) verlor nach 20 Stunden bei 50° und 14 Stunden bei gewöhnlicher Temp.: durch Nitrose (D. 1.710) mit 0.958% N_2O_3 und 0.062% N_2O_5 im Mittel 12.8 g Pb auf 1 qm (Verhältniszahl 251); durch Nitrose (D. 1.500) mit 0.561% N_2O_3 und 0.169% N_2O_5 5.1 g (Verhältniszahl 100); durch Nitrose (D. 1.395) mit 0.322% N_2O_3 und 0.254% N_2O_5 8.5 g (Verhältniszahl 167); durch Nitrose (D. 1.300) mit 0.267% N_2O_3 und 0.212% N_2O_5 18.2 g (Verhältniszahl 357); durch Nitrose (D. 1.300) mit 0.259% N_2O_3 und 1.974% N_2O_5 63.9 g (Verhältniszahl 1253) (Verhältniszahl = abs. Wert der Einheit: 100 = 5.1 g auf 1 qm). LUNGE u. SCHMID. Einw. bei gleichem N-Gehalt aller Säuren (70 Stunden bei 65° bis 70° und 150 Stunden bei gewöhnlicher Temp.):

Art der Säure	$D.^{15}$	Gesamt-N in %	N des N_2O_3 in %	N des N_2O_5 in %	Gewichtsverlust in g für 1 qm	Verhältniszahl 11.4 = 100
A	1.295	0.0990	0.0001	0.0989	47.6	418
J	1.301	0.0955	0.0003	0.0952	42.3	371
R	1.298	0.0971	0.0002	0.0969	43.6	382
B	1.369	0.0852	0.0004	0.0848	31.5	276
K	1.370	0 0910	0.0009	0.0901	32.7	287
S	1.365	0.0199?	0.0007	0.0191?	32.9	289
C	1.450	0.0711	0.0008	0.0714	18.1	159
L	1.441	0.0755	0.0010	0.0745	14.9	131
T	1.443	0.0733	0.0012	0.0721	16.7	146
D	1.511	0.0593	0.0018	0.0575	15.5	136
M	1.512	0.0755	0.0026	0.0729	13.4	118
U	1.512	0.0887	0.0026	0.0861	11.4	200
E	1.583	0.0496	0.0130	0.0336	14.5	127
N	1.583	0.0741	0.0338	0.0403	13.9	122
V	1.579	0.1006	0.0489	0.0517	11.6	102
F	1.640	0.0471	0.0142	0.0329	25.6	225
O	1.647	0.0723	0.0380	0.0343	47.6	382
W	1.648	0.0992	0.0583	0.0419	28.9	254

Art der Säure	$D.^{15}$	Gesamt-N in %	N des N_2O_3 in %	N des N_2O_5 in %	Gewichtsverlust in g für 1 qm	Verhältniszahl 11.4 = 100
G	1.712	0.0422	0.0246	0.0176	48.0	421
P	1.713	0.0715	0.0399	0.0316	12.2	458
X	1.716	0.0991	0.0581	0.0409	43.2	379
H	1.768	0.0375	0.0309	0.0066	92.0	807
Q	1.765	0.0684	0.0421	0.0263	65.0	570
Z	1.768	0.0996	0.0595	0.0401	59.4	521

Die Säuren A bis H, hergestellt durch Mischen von reiner H_2SO_4 und reiner HNO_3, enthalten sämtlich genau 0.1 % N als HNO_3. Die Säuren J bis Q, Mischungen gleicher Vol. der Säuren A bis H und R bis Z, weisen 0.05 N als HNO_3 und 0.05 N als $NO_2.SO_3H$ auf. Die Säuren R bis Z enthalten ebenfalls genau 0.1 % N; von diesem aber möglichst viel im Zustande von Nitrosylschwefelsäure. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 669). — In Gegenwart von H_2O_2 ist Pb ebenfalls unl. in verd. H_2SO_4. Aus Bleipulver bildet sich zum Teil $PbSO_4$. E. SALKOWSKI (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 449).

Art des Bleis: W. H_2SO_4 greift reines Pb stärker an als Sb-haltiges. CALVERT u. JOHNSON (*Dingl.* **167**, (1863) 358); HASENCLEVER (*Dingl.* **205**, (1877) 125). Die Ergebnisse von CALVERT u. JOHNSON sind wegen mangelhafter Analysen wertlos. LUNGE u. SCHMID (*Z. angew. Chem.* **1892**, 640). Auch Cu-haltiges Pb besitzt eine weitaus größere Widerstandsfähigkeit. MACTEAR (*Chem. N.* **41**, (1880) 236). Elektrolyt-Pb (99.998 %ig) widersteht konz. H_2SO_4 bis 310°. LANCASTER (*J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) 408). Konz. H_2SO_4 wirkt auf raffiniertes Pb bis 280° nicht ein. Die größte Widerstandsfähigkeit wird sicherer bei Ggw. von 0.02 bis 0.05 % Cu erreicht. Auch bei Ueberwiegen von Cu gegenüber andern Verunreinigungen ist die Angriffstemp. sehr hoch. So wirkt bei Gegw. von 0.017 % Cu konz. H_2SO_4 lebhaft auf 99.972 %ig. Pb erst bei 300°, auf 99.674 %ig. (Hauptverunreinigung 0.3 % Sb) schon bei 260°. Aehnlich wie Cu verhält sich Te, sodaß z. B. 99.981 %ig. Pb, das bei 220° lebhaften Angriff erfährt, ihn nach Zusatz von 0.2 % Cu bei 315°, nach Zusatz von 0.2 % Te bei 316° zeigt. Von geringerer schützender Wrkg. sind Ag, As, S und Sn (lebhafter Angriff nach Zusatz von je 0.2 % bei 262°, 260°, 238°, 232°), von keiner Sb (220°). Den Angriff erleichtern Zn und Bi (200° und 135°). C. E. BARRS (*J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) 407). Eine kleine Menge Zn im Pb veranlaßt eine viel schnellere Einw. der H_2SO_4 als jede andere Verunreinigung. H. W. ROWELL (*J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) 407). Mit reinem Pb und reiner H_2SO_4 von 54° Bé steigen schon bei 40° kleine Gasblasen auf. Bei 80° tritt eine ganz deutliche Gasentw. (H und H_2S) auf, die sich mit zunehmender Temp. bedeutend steigert. Mit Sb-haltigem Pb fängt erst bei 85° eine kaum sichtbare Gasentw. an, die sich auch bei 100° nur bei genauer Beobachtung erkennen läßt. Erst bei 140° beginnt die Entw. stärker zu werden. HASENCLEVER. Das reine Pb muß bei viel schwächerem Angriff eine große, das Sb-haltige Pb eine nur verschwindend kleine Gasmenge liefern. Das mit Weichblei entwickelte Gas entsprach 0.0015 bis 0.0112 g Pb auf 1 qcm Bleioberfläche, das mit Hartblei (1.8 % Sb) entwickelte 0.000093 g, das mit Antimonblei entwickelte nur 0.000086 bis 0.000075 g. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 645). Dagegen greift nach H. v. D. PLANITZ (*Dingl.* **215**, (1875) 442) H_2SO_4 verschiedener Konz. bis 66° Bé in der Wärme reines Pb am wenigsten an, während Pb mit 10 % Sb bei 100° am stärksten und nur in der Kälte am wenigsten angegriffen wird. Ebenso verliert nach J. GLOVER (*Chem. N.* **45**, (1882) 105) eine Pb-Platte, die bei gleichzeitiger Ggw. anderer Säuren, besonders der N enthaltenden (wie dies beim Bleikammerprozeß der Fall ist), in 110 Tagen 7.5 % verloren hatte, durch Zusatz von 0.1 % bis 0.75 % Cu 8.7 %, unter Zusatz von 0.1 % bis 0.5 % Sb bis zu 11.9 % ihres Gewichts. COOKSON u. SANDERSON (*Chem. N.* **45**, (1882) 105) fanden auf Zusatz von 0.1 % bis 1.0 % Sb bei stärkeren Säuren durchweg ebenfalls eine mit dem Sb-Gehalt stetig wachsende bedeutende, bei verd. Säuren (D. 1.55)

eine kleine Verschlechterung. PITKIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 4, (1885) 460) gelangte zu ganz ähnlichen Ergebnissen. Nach HOCHSTETTER (*Bull. Soc. Ind. du Nord de la France* **1890**, 231) soll das Sb (etwa 0.2 %) das Pb gegen die Säure schützen. Verss. an Schutzblechen für den Ausfluß aus dem Liebig'schen Kühler bei H_2SO_4-Apparaten ergaben, daß die gleichzeitig mit Cu und Sb legierten Sorten am widerstandsfähigsten waren, nächstdem die mit Cu allein, zuletzt die mit Sb allein legierten Sorten. HOCHSTETTER. — In der Wärme ist in allen Fällen das reine Pb widerstandsfähiger als das Sb-haltige. LUNGE u. SCHMIDT (*a. a. O.*, 647). Mit 5 % bis 10 % Sb legiertes Pb löst sich langsam und stetig auf, zuletzt bei etwa 230° bis 240°; mit 1 % Sb legiertes wird erst bei 250° stärker angegriffen und bei 280° völlig gelöst. BAUER u. MERTENS. Mit 1 % Sb legiertes Weichblei zeigt bei 175° schwache, bei 225° stärkere, von da ab immer mehr zunehmende Gasentw.; bei 275° bis 280° tritt dasselbe stürmische, augenblickliche Lösen ein wie bei reinem Weichblei, unter B. von SO_2 und S. Verlust bei Erhitzung im offenen Kolben mit reiner H_2SO_4, D. 1.66, (Sdp. 180°) in 10 Stunden bei 220° bis 225° 5975.1 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche; Verhältniszahl (22.43 = 100) 2664; D. der Endsäure 1.77 bei 10°. Das Antimonblei wird demnach ungeachtet der höheren Zersetzungstemp. bei 225° schon 26.5 mal mehr angegriffen als Jungfernblei. Am widerstandsfähigsten ist noch das mit 0.2 % Sb, am wenigsten widerstandsfähig das mit 1.8 % Sb, etwas mehr das mit 18 % Sb (infolge seines Gehaltes von 0.1 % Cu). Die Unterschiede wachsen schnell mit dem Steigen der Temp. Nitrose greift bei konz. Säure alle Pb-Sorten bei allen Tempp. stärker an als reine Säure, namentlich bei Luftzutritt; mit Zunahme des Sb-Gehaltes steigt der Gewichtsverlust unverhältnismäßig. Weichblei (Freiberg) verlor nach 8 Tagen bei gewöhnlicher Temp.: durch reine Säure, D. 1.84, bei Luftzutritt 128.1 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 159.5 g, bei Luftzutritt 188.1 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei (1.8 % Sb) entsprechend 130.2, 161.7, 190.1 g; Antimonblei (18 % Sb) entsprechend 149.1, 200.1, 228.5 g. Ein geringer Zusatz von Sb scheint das Weichblei vor der Einw. der Säure in der Kälte etwas, jedoch nur in sehr unbedeutendem Grade zu schützen. Bei 100° ist Weichblei am widerstandsfähigsten gegen H_2SO_4; dann folgt Antimonblei (18 % Sb), darauf Hartblei (1.8 % Sb). Nach 6 Stunden bei 100° verlor Weichblei (Freiberg) durch reine Säure, D. 1.8, bei Luftzutritt 86.8 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 91.10 g, bei Luftzutritt 106.0 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei entsprechend 304.4, 411.1, 464.5 g Pb; Antimonblei entsprechend 194.0, 345.6, 379.5 g. Bei 200° greift H_2SO_4 viel stärker an, Antimonblei meist etwas mehr als Hartblei. Nach 3 Stunden bei 200° verlor Weichblei (Freiberg) durch reine Säure, D. 1.84, bei Luftzutritt 277.6 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 261.1 g, bei Luftzutritt 428.4 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei entsprechend 3833.3, 3475.1, 3877.3 g; Antimonblei entsprechend 2400.0, 3525.9, 3989.4 g; nach 6 Stunden Weichblei 565.4, Hartblei 7398.5, Antimonblei 5217.9 g. Verd. H_2SO_4 wirkt bei 100° und 200° am wenigsten auf Weichblei, mehr auf Pb-Sb-Legierungen und von diesen am meisten auf Antimonblei. Hier steigt also der Gewichtsverlust regelmäßig, wie bei konz. Säuren bei 200°, mit dem Sb-Gehalte. Bei 100° ist dies noch in geringem Grade der Fall; bei 200° aber werden die Unterschiede sehr groß. Die Nitrose zeigt bei Weich- und Hartblei schwächere Wrkg. als reine Säure, während bei Antimonblei das normale Verhältnis eintritt. Weichblei (Freiberg) verlor nach 6 Stunden bei 100° durch verd. reine Säure, D. 1.725, bei Luftzutritt 47.0 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 31.0 g, bei Luftzutritt 37.4 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei entsprechend 48.8, 47.2, 46.3 g; Antimonblei entsprechend 52.5, 78.8, 76.5 g. Nach 6 Stunden bei 200° verlor durch verd. reine Säure, D. 1.725, Weichblei 191.9, Hartblei 1503.2, Antimonblei 2198.9 g Pb für 1 qm Oberfläche. LUNGE u. SCHMIDT (*a. a. O.*, 647). Cu-haltiges Pb wird bei gewöhnlicher Temp. von konz. reiner H_2SO_4 mehr als das reine Pb angegriffen; das 0.2 % Cu enthaltende Pb jedoch ebenso oder doch nur unwesentlich mehr als reines Pb. Mit 0.2 % Cu legiertes Weichblei zeigt erst bei 260° deutliche Gasentw., die bis zum Sdp. (310°) etwas zunimmt. Beim Sieden löst sich das Pb sehr langsam auf, während Weichblei bei neunstündigem Erhitzen mit H_2SO_4, D. 1.66, bei 240° bis 255° 5752.5 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche verliert (Verhältniszahl (21.62 = 100) 2661, D. der Endsäure 1.81), verliert mit 0.2 % Cu legiertes unter den gleichen Bedingungen 216.2 g (Verhältniszahl 100). Bei einem anderen Vers. verlor Weichblei mit H_2SO_4, D. 1.66, in 10 Stunden bei 235° 2724.7 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche (Verhältniszahl (16.00 = 100)

1703, D. der Endsäure 1.79), mit 0.2% Cu legiertes 160.0 g (Verhältniszahl 100). Demnach tritt der schützende Einfluß des Cu bei hohen Tempp. in ganz bedeutendem Maße auf. Bei 235° ist die Cu-Legierung 17 mal widerstandsfähiger als Jungfernblei, bei 255° 26.5 mal. Nitrose wirkt in allen Fällen viel stärker, ohne große Unterschiede zwischen reinem und Cu-haltigem Pb. Nach 30 Tagen bei gewöhnlicher Temp. verlor Weichblei (Köln) durch konz. reine H_2SO_4, D. 1.841, 348.1 g, durch Nitrose 1062.5 g Pb für 1 qm Oberfläche; Weichblei mit 0.02% Cu entsprechend 419.7 und 1002.4 g; Weichblei mit 0.1% Cu entsprechend 773.8 und 975.9 g; Weichblei mit 0.2% Cu entsprechend 355.4 und 1028.2 g; Weichblei mit 1.0% Cu entsprechend 956.0 und 1204.3 g. Bei 100° wirken alle Sorten konz. reiner H_2SO_4 und Nitrose auf alle Pb-Sorten bis 0.2% Cu-Gehalt etwa gleich ein. Nitrose greift etwas stärker als reine Säure an. Bei 200° zeigt sich bei 10 stündiger Einw. von konz. reiner H_2SO_4 zwischen Weichblei und solchem mit 0.02% Cu kein Unterschied; bei höherem Gehalt an Cu ist der Angriff merklich schwächer. Bei dreistündiger Einw. zeigt sich ein entsprechend geringer Unterschied. Konz. Nitrose verhält sich umgekehrt, indem sie augenscheinlich auf Cu-haltiges Pb eher stärker wirkt. Bei 200° wird das reine Pb von reiner Säure um etwa 20% stärker, von nitroser Säure um etwa 10% weniger als das Pb mit 0.2 Cu angegriffen. Der Gesamtangriff bei 200° ist 7 bis 8 mal so stark als bei 100°. Nach 10 Stunden bei 200° verlor Weichblei (Köln) durch reine H_2SO_4, D. 1.841, 601.4 g, durch Nitrose 615.3 g Pb für 1 qm Oberfläche; Weichblei mit 0.02% Cu entsprechend 605.1 und 651.8 g; Weichblei mit 0.1% Cu entsprechend 486.4 und 659.6 g; Weichblei mit 0.2% Cu entsprechend 496.1 und 652.4 g; Weichblei mit 1.0% Cu entsprechend 492.0 und 643.2 g. Für verd. H_2SO_4, D. 1.720, ist der Angriff für alle Pb-Sorten bis 0.2% Cu gleich. In allen Fällen wirkt verd. Nitrose etwa 30% weniger ein als reine Säure. Der Gesamtangriff ist bei verd. Säuren niedriger als bei konz. LUNGE u. SCHMID.

3. Sulfate. — Unl. in K_2SO_4-Lsg. Pb erleidet in einer Lsg. von 1 g K_2SO_4 in 100 ccm W. keine Gewichtsabnahme; in der Lsg. konnte keine Spur Pb nachgewiesen werden. A. WAGNER (*Bayer. Ind.-Gewerbebl.* **1876**, 1; *Dingl.* **221**, 261; *J. B.* **1876**, 217). Etwas l. bei Ggw. von KNO_3. Die Lsg. von 0.504 g K_2SO_4 und 0.070 g KNO_3 in 1 l löst in 72 Stunden 0.5 mg Blei. P. MUIR (*Chem. N.* **25**, 294; *Dingl.* **205**, 542; *J. B.* **1872**, 252). — Etwas l. in Na_2SO_4-Lsg. 0.200 g Na_2SO_4 in 1 l W. lösen von 5600 qmm Metalloberfläche in 72 Stunden 0.8 mg Pb, 0.400 g Na_2SO_4 in 72 Stunden 0.5. MUIR. 100 g Na_2SO_4 in 1 l W. lösen von 1 qdm Metalloberfläche in 7 Tagen bei 20° 0.0076 g Pb, in 2 Stunden bei 100° 0.0058. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* **9**, (1886) 47; *Dingl.* **261**, (1886) 133). Etwas mehr l. bei Ggw. von KNO_3. Die Lsg. von 0.212 g Na_2SO_4 und 0.040 g KNO_3 in 1 l W. löst von 5600 qmm Metalloberfläche in 24 Stunden 0.8 mg Pb, in 48 Stunden 1.0; die Lsg. von 0.200 g Na_2SO_4, 0.100 g K_2CO_3 und 0.020 g NH_4NO_3 in 72 Stunden 0.4 mg Pb; die von 0.200 g Na_2SO_4, 0.100 g $CaCl_2$ und 0.040 g K_2CO_3 0.1. MUIR. — Etwas l. in $CaSO_4$-Lsg. Die Lsg. von 0.252 g $CaSO_4$ in 1 l W. löst in 24 Stunden 0.4, in 72 Stunden 0.8 mg Pb von 5600 qmm Metalloberfläche; die von 0.408 g $CaSO_4$ in 24 Stunden 0.4 mg, in 48 Stunden 1.0. MUIR.

4. Andere Säuren des Schwefels: $Na_2S_2O_8$ oxydiert geschm. Pb unter Auftreten von bläulich-weißem Licht beim Festwerden der Masse. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 691; *C.-B.* **1910**, I, 893). — $Na_2S_2O_3$-Lsg. bildet PbS beim Erhitzen. F. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, (1905) 219).

n) *Gegen Halogensäuren und deren Salze.* — 1. HFl greift bei keiner Temp. unter ihrem Sdp. an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. $HFlSO_3$ (entstanden durch Einw. von fl. HFl auf fl. SO_3) wirkt schnell unter B. von $PbSO_4$ und $PbFl_2$ ein. T. E. THORPE u. W. KIRMAN (*J. Chem. Soc.* **61**, 921; *Chem. N.* **66**, 276; *Z. anorg. Chem.* **3**, 63; *J. B.* **1892**, 550). — 3. HCl wirkt viel schneller als H_2SO_4. A. J. HALE u. H. S. FOSTER (*J. Soc. Chem. Ind.* **34**, (1915) 464). HCl unter Mitwirkung der Luft greift nur sehr langsam an,

unter B. von $PbCl_2$. HCl von D. 1.12 entwickelt mit reinem Pb zahlreiche H-Bläschen. Stolba (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 114; *Techn. J. B.* **11**, (1865) 208). K. HCl zerstört Bleigefäße, h. schnell. J. P. Sharples (*Chem. N.* **50**, 126; *J. B.* **1884**, 424). In $HCl + H_2O_2$ löst sich Bleipulver (feinstes) zum großen Teil, kompaktes nicht reichlich. E. Salkowski (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 449). [Ueber das Verhalten von Pb gegen HCl bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen".] — 4. HJ bildet kristallinisches PbJ_2. Deville (*Compt. rend.* **42**, (1856) 894). — 5. KCl-Lsg. verhält sich wie NaCl-Lsg. A. Wagner (*Dingl.* **221**, 259; *J. B.* **1876**, 217). — 6. NaCl-Lsg. greift reines Pb an. Das Pb bedeckt sich allmählich mit einer aus $PbCl_2$, $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$ bestehenden Kruste, während gleichzeitig die Lsg. bleihaltig wird. Das käufliche Kochsalz übt diese Wirkung im stärkeren Grade als reines NaCl. Selbst feuchtes NaCl nimmt in Berührung mit Pb oder bleihaltigem Sn sehr schnell nachweisbare Mengen von Pb auf. C. Reichel (*N. Jahrb. prakt. Pharm.* **21**, 150; *J. B.* **1864**, 748). 0.5 g NaCl in 100 ccm W. greift Pb bei Zutritt von CO_2-freier Luft unter B. eines starken Nd. zwar siebenmal so stark an wie dest. W., jedoch läßt sich in der Lsg. kein Pb durch H_2S nachweisen. Die Gewichtsabnahme auf je 11.831 qcm Oberfläche beträgt 21 mg. Bei Zutritt von Luft und CO_2 ist die Einw. auf Pb fast nur halb so stark wie in CO_2-freier Luft. Es bildet sich kein Nd., jedoch geht viel Pb in Lsg. Die Gewichtsabnahme auf je 11.831 qcm Oberfläche beträgt 12 mg. Wagner. Gesättigte NaCl-Lsg. löst in 8 Tagen bei 20° 0.019 % Pb, in 2 Stunden bei 100° 0.029 % Pb; oder in g auf 1 qdm in 8 Tagen bei 20° 0.010, in 2 Stunden bei 100° 0.015. Lunge u. Weibel. Legt man Bleiblech 24 Std. in neutrale 30 %ige NaCl-Lsg. und bewahrt es dann 3 Jahre trocken auf, so wird es weiß durch B. von $Pb(OH)_2.PbCO_3$. Durch Einw. von NaCl, W., O und CO_2 entsteht zunächst Pb_2OCl_2 und $2NaHCO_3$, aus diesen basisches Bleicarbonat. C. Matignon (*Compt. rend.* **154**, 1609; *C.-B.* **1912**, II, 485). — 7. $CaCl_2$-Lsg. löst etwas, mehr bei Ggw. anderer Salze, namentlich NH_4NO_3. Die Lsg. von 0.250 g $CaCl_2$ in 1 l W. löst von 5600 qmm in 24 bis 72 Stunden 0.5 mg Pb; die von 0.060 g $CaCl_2$ und 0.020 g NH_4NO_3 in 1 l W. in 72 Stunden 1.8; die von 0.100 g $CaCl_2$, 0.040 g K_2CO_3 und 0.290 g Na_2SO_4 in 1 l W. 0.1. Muir. — 8. Geschm. $PbCl_2$ löst sehr wenig Pb (elektrol. gefälltes). Mit der Temp. wächst die Löslichkeit stark (von 0.000154 % bei 550° auf 0.000374 % bei 610°, 0.000410 % bei 615° und 0.000746 % bei 640°), noch schneller die Lösungsgeschwindigkeit, sodaß bei 700° die Schmelze sehr bald mit Pb gesättigt ist. Die Löslichkeit wird durch Alkalichlorid vermindert. R. Lorenz, G. v. Hevesy u. E. Wolff (*Z. physik. Chem.* **76**, (1911) 732). — 9. NaClO-Lsg. (mit 67 % wirksamem Cl und 57 % NaClO) greift kräftig an unter B. von braunem PbO_2. H. P. Pearson (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 731; *C.-B.* **1903**, II, 1160). — 10. $KClO_3$ wird durch schwammiges Pb nicht reduziert; bei Ggw. von etwas H_2SO_4 wird langsam KCl gebildet. J. H. Gladstone u. A. Tribe (*J. Chem. Soc.* **43**, 347; *J. B.* **1883**, 390). Bei Einw. einer 6.3 %ig. $KClO_3$-Lsg. auf Bleigefäße werden bei einer Kochdauer von 7 Stunden erhalten 64.30 g oxydiertes Metall und 12.76 g zerlegtes Chlorat für 1 qm Pb; durch 25 %ig. Lsg. 151.12 bzw. 29.81; durch 20° Bé starke Lsg. von $KClO_3$ und $Ca(ClO)_2$ (erhalten durch Einleiten von Cl in Kalkmilch) 437.70 bzw. 86.31. G. Lunge u. A. Deggeler (*J. Soc. Chem. Ind.* 4, 32; *Monit. scient.* [3] 15, 484; *J. B.* 1885, 2070). — 11. HJO_3-Lsg. greift weder in der Kälte noch beim Erhitzen an. A. Ditte (*Compt. rend.* **70**, 621; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 5; *Ann.* **156**, 336; *J. B.* **1870**, 252).

o) *Gegen andere anorganische Verbindungen.* — Ueber das Verhalten von Pb gegen Verunreinigungen des W. s. unter r³); gegen Säuren des P, Borfluorwasserstoffsäure, Silicofluorwasserstoffsäure, Chromsäure und ihre Salze bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen". Ueber Reduktion von Ti^{IV}-Lsgg. durch Bleischwamm und an Bleikathoden siehe *ds. Handb.* III, **1**, 1211. — $K_2Cr_2O_7$-

Lsg. wird reduziert, mehr bei Verwendung des Pb als feste oder bewegliche Elektrode bei der Wechselstrom-Elektrolyse, im Verhältnis 21.0:84.0:76.4. P. WENGER u. D. MIDHAT (*Ann. chim. anal.* **17**, 321; *C.-B.* **1912**, II, 1717). Aus kolloiden Au- und Pt-Lsgg. werden die Metalle gefällt, besonders schnell bei rauher Oberfläche des Pb oder feiner Verteilung. E. B. SPEAR u. K. D. KAHN (*J. Am. Chem. Soc.* **46**, (1918) 181).

p) *Gegen kohlenstoffhaltige Säuren und deren Salze.* — 1. KCN-Lsg. greift Pb nur sehr wenig und langsam an ohne Gasentwicklung. G. A. GOYDER (*Chem. N.* **69**, 262; *J. B.* **1894**, 707). — 2. K_2CO_3-Lsg. greift etwas an. Die Lsg. von 0.310 g K_2CO_3 in 1 l W. löst in 72 Stunden 0.2 mg Pb von 5600 qmm Metalloberfläche, die von 0.516 g K_2CO_3 gleichfalls; die von 0.100 g K_2CO_3, 0.200 g Na_2SO_4 und 0.020 g NH_4NO_3 in 1 l W. 0.4 mg; die von 0.040 g K_2CO_3, 0.200 g Na_2SO_4 und 0.100 g $CaCl_2$ in 1 l W. 0.1. MUIR. — 3. Na_2CO_3-Lsg. (1 g Na_2CO_3 in 100 ccm W.) wirkt nicht ein. A. WAGNER. — 4. Fettsäuredämpfe bilden mit fein verteiltem Pb (durch Reduktion von PbO) zunächst ein Salz, das dann (langsam bei 300°, glatt bei 350°) in Keton und CO_2 zerfällt. A. MAILHE (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1919) 616). — 5. 5.75 %ige Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure greifen bei Luftzutritt viel kräftiger an als bei Luftabschluß. F. P. HALL (*Am. Chem. J.* **4**, 440; *Chem. N.* **47**, 290, 300; *J. B.* **1883**, 1681). Reines Pb wird von verd. Säuren nur bei Ggw. von O angegriffen. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist nahezu unabhängig von der Stärke und Konz. der Säure (Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure) dagegen abhängig von der Konz. des gel. O und der Rührgeschwindigkeit. Mithin ist ihr zeitlicher Verlauf im wesentlichen durch die Diffusionsgeschwindigkeit des gel. O bedingt. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **22**, 205; *C.-B.* **1904**, II, 1106). In Eisessig $+H_2O_2$ löst sich Bleipulver (feinstes) so reichlich, daß die Lsg. durch H_2SO_4 zu einem dicken Brei von $PbSO_4$ erstarrt, kompaktes Pb langsam, jedoch ziemlich reichlich. E. SALKOWSKI (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 449). Essigsäure löst langsam, weil der schützende polarisierende H allmählich (wohl durch die in der Säure gel. Luft) entfernt wird. Geschieht dies durch oxydierende Mittel schnell, so steigt der Angriff sehr stark (z. B. gel. durch 190 ccm n. Essigsäure und 5 ccm H_2O_2 6.40 g Pb gegen 0.20 ohne H_2O_2 bei 37.5° in 45 Std.). Amalgamation vermindert das Lösen wenig (z. B. von 0.20 auf 0.15 g), weil es das über dem Potential des Pb liegende Entladungspotential des H nur wenig steigert. Dagegen setzt As (0.25 g Na_3AsO_4 in 190 ccm Essigsäure) den Angriff des Pb stark herab (von 0.21 auf 0.05 g), weil das Entladungspotential des H an As sehr erhöht ist. O. P. WATTS u. N. D. WHIPPLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **32**, (1918) 267). Verminderung des Atm.-Drucks setzt den Angriff durch Essigsäure herab (z. B. von 0.084 auf 0.037 g). WATTS u. WHIPPLE (277). Der stärkere Angriff von Handels-Pb als von reinem Pb durch schwache Säuren ist zum größeren Teil bedingt durch interkristalline Verunreinigungen, die im wesentlichen unl. in der festen Phase sind. H. S. RAWDON (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 346). Bleimedaillen können durch organische Säuren angegriffen werden, die sich durch den Schweiß der Hände auf ihnen bilden. F. RATHGEN (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 825). — 6. Aethylschwefelsäure greift Pb an, besonders stark, wenn el. Ströme wirksam werden. I. L. C. ECKELT (*Chem. Ztg.* **75**, (1911) 1131); O. SCHAAL (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 741). Die Widerstandsfähigkeit des Pb wächst mit der Reinheit. SCHAAL. — 7. Gerbstofflsg. löst. F. SOUTHERDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 86). — 8. Naphthensäure wirkt stark, SCHIRMONSKY (*Nephtanoje Djelo* **1912**, No. 6, 17; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) *Rep.*, 465); bei Zutritt der Luft. REFERENT CH. *der Chem. Ztg.* [Ueber das Verhalten von Pb gegen Essigsäure und p-Phenolsulfosäure bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen".]

q) *Gegen andere organische Stoffe.* — [Ueber Einw. von C_2H_2, CN und chlorierten Kohlenwasserstoffen s. Abschnitt g), S. 79, 80.] — 1. Terpentinöl greift stark an. J. MERRICK (*Am. Chemist* **4**, 289; *J. B.* **1874**, 279). Beim Erwärmen von frisch dest. Terpentinöl mit Bleischnitzeln auf dem Wasserbade wurden gelöst: nach 2tägiger Einw. 0.085 % Pb, nach 8tägiger 0.265, nach 14tägiger 0.715; ebenso durch altes Terpentinöl 0.578, 0.982, 1.851 % Pb. [Andere Zahlen im Original.] C. ENGLER u. E. KNEIS *Dingl.* **263**, 193; *J. B.* **1887**, 2501). — 2. Auch Harzöl greift an. Frisch gereinigtes nimmt bei gewöhnlicher Temp. nach 8 Tagen Spuren Pb, nach 14 Tagen 0.024 % auf; auf dem Wasserbade nach 2 Tagen 0.130 %, nach 8 Tagen 0.380, nach 14 Tagen 0.880. An der Luft gestandenes nimmt entsprechend 0.073, 0.185, 0.670, 1.190, 2.711 % Pb auf. [Andere Zahlen im Original.] ENGLER u. KNEIS. — 3. Petroleum, das in mit Pb ausgekleideten Gefäßen aufbewahrt wird, greift schnell an, wobei ein brauner, aus dem Oxydhydrat, Karbonat und Valerat des Pb bestehender Nd. sich bildet, W. FOX (*Chem. N.* **58**, 39; *J. B.* **1888**, 2647); greift Pb stärker an als Argentan und Messing. A. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* **38**, 769; *J. B.* **1899**, 290). Pb-Späne von etwa 1 mm Dicke gingen in etwa 8 Wochen unter Petroleum gänzlich in gelbes Oxyd über. J. SCHIEL (*Ber.* **12**, 507; *J. B.* **1879**, 191). Beim Stehenlassen von Pb unter einer Schicht amerikanischen Erdöls war selbst nach längerer Zeit (4 Monate) nur eine sehr geringe Einw. zu beobachten. Von den einzelnen Fraktionen hatte der unter 230° siedende Teil nach 4 Monaten noch keine bestimmbaren Mengen Pb, der von 230° bis 300° siedende Teil 0.0026 %, der über 300° siedende Teil aber 0.0244 % seines Gew. an Pb gelöst. Stärker ist der Angriff bei höherer Temp. und bei einem Ueberschuß an Luft. Es wurden von amerikanischem Brennerdöl gelöst und in Oxyd umgewandelt: nach 8 Tagen 0.130 Pb und 3.351 PbO, nach 14 Tagen 0.286 Pb und 6.818 PbO, von Fraktion 150° bis 230° unter den gleichen Verhältnissen: kein Pb und 2.630 PbO bzw. Spur Pb und 5.463 PbO; von Fraktion 230° bis 300° Spur Pb und 3.102 PbO bzw. 0.002 Pb und 6.327 PbO; von Fraktion über 300° 0.144 Pb und 3.479 PbO bzw. 0.324 Pb und 6.493 PbO; von Paraffin: 0.176 Pb und 3.570 PbO bzw. 0.415 Pb und 7.107 PbO. [Andere Zahlen im Original.] ENGLER u. KNEIS. Wird Pb mit säurefreiem Petroleum im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so bildet sich nur PbO. Ein Gemisch von Petroleum und Valeriansäure gibt unter den gleichen Bedingungen $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$. FOX. — 4. Fette Oele greifen bei längerer Berührung erheblich an. MACADAM (*Pharm. Trans.* [3] **8**, (1878) 463). Mineralschmieröl wirkt sehr wenig ein. GAWALOWSKI. Schmalzöl, Walratöl und Walfischtran greifen am meisten, Olivenöl am wenigsten an. REDWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 362). Sesamöl trübt sich weiß bei tagelangem Stehen über gekörntem Pb. Auch wird Pb von Speiseöl aus einer Pb-Sb-Legierung aufgenommen. P. SCHINDLER (*Z. öffentl. Chem.* **19**, (1913) 132). Leinöl braucht bei Ggw. von Pb zur vollständigen Oxydation 24 Stunden. LIVACHE (*Compt. rend.* **124**, 1520; *J. B.* **1897**, 874). — 5. Aetherische Oele werden beim Schütteln ihrer wss. Lsgg. mit Pb von diesem adsorbiert, leichter als von Sb, Cu, Cd, Zn, Fe und Sn, am meisten Eugenol. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 271; *Met. Chem. Engng.* **16**, (1917) 587). — 6. 95 %ig. Alkohol (250 ccm A. wurden in weißglasigen Flaschen mit Korkverschluß mit 30 g Pb 6 Monate lang in Berührung gelassen) greift Pb an. MALMÉJAC (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 169; *C.-B.* **1901**, I, 607). Hochprozentiger A. (95 bis 96 Vol.-%) wirkt weder in reinem, noch im denaturierten Zustande ein; 90 %ig. denaturierter greift an (stärker als Fe, Cu und Messing). Der Angriff wird durch den Gehalt an W., noch mehr andererseits durch den an rohem Methylalkohol bedingt, während Pyridin ohne Einfluß ist. G. HEINZELMAAN (*Z. Spiritusind.* **27**, 399; *C.-B.* **1904**, II, 1099). Dünne Bleibleche über A., durch den O_3 geleitet wird, werden in einigen Tagen in gelbes Bleiäthylat, $Pb(OC_2H_5)_2$, verwandelt. Die durch O_3 eingeleitete Rk. kann durch trockenen O_2 zu Ende geführt werden. F. M. PERKIN (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 179; *C.-B.* **1909**, I, 735). — 7. Vergorene Maische greift sehr wenig an. GAWALOWSKI. An

Wein geben Kapseln mit schwacher Verzinnung schon in 24 Std., solche mit stärkerer erst nach mehreren Tagen Pb ab. TH. SUDENDORF (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **24**, 386; *C.-B.* **1912**, II, 1572). — 8. Milch löst Pb. BAUM u. SEELIGER (*Arch. Tierheilk.* **1895**, Nr. 4 u. 5; *Milchztg.* **25**, 87; *J. B.* **1897**, 918). Kapseln mit mindestens 5% Verzinnung geben kaum Pb an Milch ab. SUDENDORF. — 9. Aus der Lsg. von Cellulose in der Lsg. von $CuCO_3$ in NH_3 fällt Pb Cellulose und Cu aus. H. RIESENFELD u. F. TAURKE (*Ber.* **38**, (1905) 2798). — 10. Zucker-Lsg. scheint auf Pb nicht einzuwirken. D. KLEIN u. A. BERG (*Compt. rend.* **102**, 1170; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, 854; *J. B.* **1886**, 2149). — 11. In die Konserven pflanzlicher und tierischer Nahrungsmittel [s. auch unter Vorkommen] gelangt das Pb meist durch die Verlötung. In Bleibüchsen aufbewahrte Gemüse, die dem Pariser Verkehr entnommen waren, hatten durchschnittlich einen Bleigehalt von 2.5 mg im kg. Er wächst mit der Zeit der Aufbewahrung. Nach einem Jahre wurden durchschnittlich in 1 kg 1.2 mg, nach 2 Jahren 2.1 mg und nach 3 Jahren 4.2 mg Pb gef. Büchsen mit Sardinen enthielten 20 bis 50 mg Pb in 1 kg Fisch; das Olivenöl der Büchsen noch mehr Blei. In 1 kg Gänseleber-Pastete waren 11.8 mg Pb, entsprechend 43 mg Oleat vorhanden. Hummern in Büchsen enthielten im Mittel 27 mg Blei. A. GAUTIER (*Bull. Acad. Méd.* **10**, (1881) II, 1825; *Le cuivre et le plomb, Paris* **1883**, 132; *Aerztl. Rund.* **10**, 178; *C.-B.* **1884**, 347); auch bei G. WOLFFHÜGEL (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **2**, (1887) 135). Schwach gesalzenes amerikanisches Ochsenfleisch (Corned beef), das in gut verzinnten und außen verlöteten Bleibüchsen konserviert war, enthielt nach GAUTIER keine Spur Pb, während SCHÜTZENBERGER u. BOUTENY (*Ann. hyg.* [4] **5**, (1881) 209) 80 mg bei 1.48 g Pb in 1 kg Büchsen-Rindfleisch (Marine-Lieferung) fanden. NEUMANN (*Aerztl. Mitt. aus Baden* **1839**, Nr. 2, 9) teilt mit, daß BIRNBAUM in 145 g von den äußeren, dem Blech zugekehrten Fleischschicht nach Entfernung des Lötmetalls 0.01 g Pb bestimmte, dagegen BABO in der anderen Hälfte der Fleischseite kein Pb nachweisen konnte. BISCHOFF (*Gutachten d. kgl. wissensch. Deput. f. d. Medizinalwesen in Preußen vom 28. Jan.* **1880**; *D. Med. Wchschr.* **1878**, 46; *Industrieblätter* **1878**, 38) konnte im Fleisch gel. Bleisalze nachweisen, in dem aus der Mitte der Büchse entnommenen nur Spuren. A. MAYER (*Frühlings Landwirtschaftl. Ztg.* **1880**, 71) ermittelte auch nur in der obersten Schicht Corned beef 0.026 bis 0.099 g Pb, das vom Löten herrührte; die Verzinnung war bleifrei. RJÄLTSCHEWSKI (*Die hygien. Bedeutung des in Speisekammern enthaltenen Bleies, Dissert., St. Petersburg* **1886**; *D. Med. Ztg.* **1886**, 922) fand in verschiedenen in Blechbüchsen aufbewahrten Speisen, namentlich russischen Konserven, stets eine Beimengung von Pb (0.001 bis 0.37%). Nach TAYLOR (*Schmidts Jahrb.* **103**, (1859) 232) geben die im Handel vorkommenden stark bleihaltigen Deckel mit Schraubengewinde, die als Verschluß von Konservengefäßen für eingemachte Früchte dienen, an letztere in kurzer Zeit Pb ab. WOLFFHÜGEL. Stark werden die Verschlüsse von Büchsen mit stark saurem Inhalt (z. B. Mixed Pickles) angegriffen. SUDENDORF. Aus den Deckeln von Senfbüchsen werden durch den Inhalt $PbCO_3$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gebildet. Der Bleigehalt der nicht angegriffenen Deckel von 93.82 und 93.40% wurde dadurch auf 91.17, 70.05 und 58% vermindert. E. SPAETH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **18**, (1909) 650; *C.-B.* **1910**, I, 560). [S. a. beim Physiologischen Verhalten der Bleiverbb.]. — 12. Succinimid wird beim Schütteln mit Bleischwamm und verd. H_2SO_4 nicht reduziert. J. TAFEL (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 120); J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* **54**, (1916) 433). — 13. Knoblauchsaft wirkt auf fein verteiltes Pb außerordentlich langsam (B. von PbS). M. N. BANERJEE (*Z. anorg. Chem.* **83**, 113; *C.-B.* **1913**, II, 1653).

r) *Gegen Wasser* (*reines und gewöhnliches*). — Es sei verwiesen auf die Mitteilungen von DUMAS, E. DE BEAUMONT, BELGRAND, BUILLAUD, BERTHELOT, FORDOS, LAVAL, BOBIERRE, CHAMPOUILLON, MARAIS (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1054, 1055, 1055, 1062, 1063, 1099, 1271, 1272, 1273, 1529). — r[1]) *Gegen destilliertes Wasser.* α) *Gegen gewöhnliches destilliertes Wasser.* — Durch 7stündiges Stehen eines Bleistreifens in dest. W. läßt sich eine vollständig klare Pb-Lsg. erzielen. A. SCALA (*Atti dei Linc.* [5] **22**, I, 155; *C.-B.* **1913**, I, 1497). Gewöhnliches dest. W. wirkt heftig auf Pb. Die bei der Dest. zuerst aufgefangenen Mengen greifen stärker als die folgenden an, offenbar hauptsächlich wegen des Gehalts an NH_4-Salzen, aber auch von Nitriten und Nitraten. W. R. NICHOLS

(*J. Gaslighting*, *18. Dez.* **1883**; *Repert. anal. Chem.* **4**, (1884) 78; *Industrieblätter* **21**, (1884) 125). Das auf gewöhnliche Weise dest. wirkt etwas stärker als das unter besondern Vorsichtsmaßregeln hergestellte [vgl. unter β)], wahrscheinlich infolge geringen Gehalts an NH_3 oder Säuren. H. HEAP (*J. Soc. Chem. Ind.* **32**, 771, 811, 847; *C.-B.* **1913**, II, 1624). Dest. W. greift erheblich weniger an als Regenwss. [s. a. unter r³, 1, S. 99], BAUER u. WETZEL; viel stärker als Salze enthaltendes, R. CHRISTISON (*Chem. N.* **28**, (1873) 15); stärker als harte Wässer, GUYTON DE MORVEAU, CHEVREUL (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1137); stärker als natürliches, das arm an Mineralstoffen ist. Der Angriff ist geringer für reines Pb als für seine Legierungen. P. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] **12**, 517; *J. B.* **1900**, 197). Die Verunreinigungen des Pb mit Zn und vielleicht auch mit andern Metallen sowie mit Metalloiden scheinen, entgegen der gewöhnlichen Annahme, die Löslichkeit des Pb herabzusetzen. [Vgl. die Unters. der Paare Pb-Zn, Pb-Sn, Pb-C, Pb-Cu im Original.] SCALA. Aus einer Fe- und Cu-haltigen Bleibüchse (99.5% Pb) nahm W. in 24 Std. mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 nachweisbare Mengen Pb auf. VON DER BURGE (*Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. in Nederl.* **1878**, 65, 97; *J. B. Pharm.* **1878**, 590).

β) *Gegen gasfreies destilliertes Wasser.* — Gasfreies dest. W. wirkt [auch auf fein verteiltes Pb, W. VAN RIJN (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 1)] nicht merklich. F. CLOWES (*Chem. N.* **86**, 168; *C.-B.* **1902**, II, 1173). Luftfrei gemachtes und vor Luftzutritt bewahrtes oxydiert nicht. R. PHILLIPS (*Chem. Gaz.* **1845**, 7; *Dingl.* **45**, (1845) 386); E. N. HORSFORD (*Chem. Gaz.* **1849**, 295; *Dingl.* **114**, (1849) 299); STALMAN (*Dingl.* **180**, (1866) 366); PH. YORKE (*Phil. Mag.* [3] **5**, 82; *Pogg.* **33**, (1834) 110); nach G. WOLFFHÜGEL (*a. a. O.*, 502); M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 317). Es löst in 1 000 000 T. nur 0.3 T. Pb (in H oder in der Leere). F. CLOWES (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 46). Vollkommen reines W. wirkt bei Luftabschluß nicht auf blankes Blei. NICHOLS. In der Leere dest. reines Pb wird in frischem Zustande sehr schnell von reinem W. angegriffen, gibt aber an dieses keine nachweisbaren Mengen ab, wenn O ferngehalten wird. B. LAMBERT u. H. E. CULLIS (*J. Chem. Soc.* **107**, 210; *C.-B.* **1915**, I, 1155). Das Pb löst sich nicht nur in lufthaltigem, sondern auch in luftfreiem Wasser. U. ANTONY u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) II, 333). Bei 8-wöchigem Verweilen in 200 l luftfreiem dest. W. verlor eine Pb-Platte von 1 qm Oberfläche 1.529 g Blei. CALVERT u. JOHNSON. Dest. W., das unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellt und frei von gel. Gasen (auch H) ist, wirkt sehr wenig auf Blei. H. HEAP (*J. Soc. Chem. Ind.* **32**, 771, 811, 847; *C.-B.* **1913**, II, 1624). Bei Einw. auf Pb von 3.04 qcm Oberfläche enthielten 100 ccm ganz frisch dest. W., dessen O durch alkal. Pyrogallussäure-Lsg. absorbiert war, nach 42 Std. 0.0069, 72 Std. 0.0078, 96 Std. 0.0092. nach 3 Monaten 0.0089 g/qcm suspendiertes Blei. 100 ccm ganz frisch dest. W. im luftverdünnten Raume enthielten nach 24 Std. 0.0128 g/qcm suspendiertes Pb (in 1 Std. abgeschiedenes Pb: 0.00053), nach 40 Std. 0.0151 (0.00038), nach 48 Std. 0.0190 (0.00041), nach 144 Std. 0.0199 (0.00014). Das Pb befindet sich in kolloider Lsg., die u. Mk. (u. Ultramk. leuchtende) Körperchen in Brown'scher Bewegung [Näheres im Original; s. a. S. 96] zeigt und sich bei Berührung mit der Luft augenblicklich in kristallinisches $Pb(OH)_2$ verwandelt. Der schlagendste Beweis hierfür ist die völlige Durchsichtigkeit und Farblosigkeit des mit dem Pb in Berührung gewesenen W. unter der Luftpumpe und das augenblickliche Trübe- und nach wenigen Minuten Weißwerden des W. an der Luft, sowie seine wenige Stunden darauf folgende Klärung nach Absatz des weißen $Pb(OH)_2$ auf dem Boden des Gefäßes. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, (1910) 240). — S. a. I. PIERRE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1265); W. C. PARSONS (*Chem. N.* **32**, (1875) 82).

γ) *Bei Gehalt an Sauerstoff.* — Einfluß eines O-Gehalts im W. auf die Löslichkeit des Bleis: J. RODENBURG (*Chem. Weekbl.* **12**, (1915) 494). Reines dest. W., das lufthaltig oder gegen die Berührung mit Luft nicht geschützt ist, oxydiert das Blei. PHILLIPS; HORSFORD; YORKE (*a. a. O.*, 919); A. FAISZT (*Württemb.*

Gewerbebl. **1853**, Nr. 6 u. 7; *Dingl.* **127**, (1853) 317); R. Kersting (*Dingl.* **169**, (1863) 183); M. Pettenkofer (*Bayer. Ind. Gewerbebl.* **1864**, 682; *Dingl.* **175**, (1865) 283); F. C. Calvert u. R. Johnson (*Lond. J. arts* **1865**, 296; *Dingl.* **180**, (1866) 305); Balard (*Compt. rend.* **78**, (1874) 392); Fordos (*Compt. rend.* **78**, 1108; *Dingl.* **213**, (1874) 163); nach Wolffhügel. Die Einw. ist bei Abwesenheit von CO_2 nur sehr schwach. M. Müller. Von den Bestandteilen der Luft kommt die Wirksamkeit dem O zu. Sie wird durch CO_2 verhindert oder verzögert, ebenso verhindert durch H_2SO_4 oder l. Sulfate, weniger durch l. Carbonate, noch weniger durch $Ca(OH)_2$, das in größern Mengen die Einw. sogar befördern kann. Clowes. Namentlich oxydiert sich das Pb bei abwechselnder Einw. von W. und Luft, Phillips, J. Smith (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, 123; *Pharm. C.-B.* **1851**, 686), M. Pettenkofer, A. Bobierre (*Compt. rend.* **78**, (1874) 317), Besnou (*Compt. rend.* **78**, (1874) 322), nach Wolffhügel; bei unvollständigem Eintauchen aber nur im Anfange, während der schließliche Angriff derselbe wie bei vollständigem Eintauchen ist. Clowes. O muß unter allen Umständen hinzutreten, wenn Pb sich in reinem W. auflösen soll. Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise u. Fr. Auerbach (*Arb. Kais. Ges. Amt.* **23**, (1906) 377), St. Růžička (*Arch. Hyg.* **41**, 23; *C.-B.* **1902**, I, 131). Zur B. von $Pb(OH)_2$ genügt schon die immer vorhandene geringe Ionisierung des Wassers. P. Fortner (*Arch. Hyg.* **54**, 325; *C.-B.* **1906**, I, 951). In der Leere dest. reines Pb wird kurz nach der Dest. von reinem W. und reinem O sehr schnell angegriffen, nach langem Aufbewahren in W. viel langsamer. Dieses verschiedene Verhalten kann durch die elektrolytische Theorie der Korrosion erklärt werden. Frisch dest. Pb ist durch verschiedene allotrope Modifikationen heterogen. Die sich hieraus ergebenden elektrischen Unterschiede verschwinden nur langsam. Lambert u. Cullis. Beim Einleiten von O lösen 100 T. dest. W. in 24 Std. 0.013 T. Pb, in 48 Std. 0.023, in 72 Std. 0.029. Clowes. Das Pb oxydiert sich in der Regel im Verhältnis des gel. freien Sauerstoffs. Horsford. Bei Ggw. von O in dest. W. nimmt [Einzelheiten im Original] die Menge des gel. Pb zunächst mit der O-Konz. stetig zu und hält sich bei 140 mg in 1 l einige Zeit auf fast gleicher Höhe, um dann plötzlich auf etwa 110 mg herabzustürzen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei, da die Löslichkeit von der Durchflußgeschwindigkeit unabhängig ist, um eine Sättigungskonz., während die in der ersten Periode erhaltenen höheren Pb-Löslichkeiten [s. Tabelle im Original] Uebersättigungserscheinungen zuzuschreiben sind. Dafür spricht auch der plötzliche Absturz. Der Bodenkörper hat die Löslichkeit von etwa 110 mg in 1 l und ist $Pb(OH)_2$ oder PbO. Paul, Ohlmüller, Heise u. Auerbach. Bei 0.5 Millimol. O/l überzieht sich Pb mit braunem PbO, wodurch die Löslichkeit stark abfällt. Vor PbO entsteht wohl $Pb(OH)_2$. M. Pleissner (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **26**, (1907) 392). Läßt man Bleispäne mit dest. W. und CO_2-freier Luft in einer verschlossenen Flasche stehen, so bilden sich weiße Flocken von $Pb(OH)_2$. Das W. löst $^1/_{70\,000}$ PbO und reagiert alkal., P. A. von Bonsdorff (*Pogg.* **41**, (1837) 305); nicht alkal. Wetzlar (*Schw.* **54**, (1828) 324). Das $Pb(OH)_2$ ist in W. vollständig unl. Traube-Mengarini u. Scala. Der Nd. von $Pb(OH)_2$ wird nicht am Metall selbst, sondern eine kleine Strecke davon sichtbar. Der dazwischen liegende „tote Raum" dürfte von kolloider Lsg. erfüllt sein. Das kolloide Pb wird, ohne vorher in elektrolytische Lsg. überzugehen, direkt in den kristallinischen Zustand übergeführt. Dieser hängt von dem Zutreten des O ab. Das kolloide Pb selbst hat keine Neigung, größere Aggregate zu bilden und mithin auszufallen. Das Häutchen, das sich an der Oberfläche der Lsg. bildet, besteht u. Mk. ausschließlich aus feinen Lamellen, welche eine kristallinisch scharf begrenzte Oberfläche zeigen. Es sind Sechsecke. Läßt man Pb nur 1 Minute mit W. in Berührung, so beobachtet man schon Opaleszenz, aber noch keinen Nd.; die kristallinisch-kolloide Lsg. von $Pb(OH)_2$ ist auch u. Mk. klar. Es liegt ein Grenzfall vor, in dem das Opalisieren dem unbewaffneten Auge beweist, daß die Sole der schwachen Lsg. bereits zu $Pb(OH)_2$ geworden

sind, während u. Mk. noch nichts von diesem zu sehen ist. Nach 5 Minuten langer Einw. ist das W. unter dem Mikroskop mit Nädelchen erfüllt, die lebhafte Brown'sche Bewegung zeigen und bakterienähnlich aussehen. Am Rande des Pb-Klümpchens erscheinen kleine Unebenheiten, die sich durch Zusammenfügen der runden Körperchen zu langen dünnen Nadeln umgestalten [Abbildung im Original]. [Ueber die Erscheinungen am O-haltigen Umfange des Präparats vgl. das Original.] TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 246). Bei halbstündigem Schütteln von W. mit Pb-Spänen und von CO_2 freier Luft entsteht kein Hydrat, sondern eine Schicht von Suboxyd, auf das lufthaltiges W. selbst bei Ggw. von CO_2 nicht mehr einwirkt. VON BONSDORFF. S. a. HORSFORD [vgl. unter r^3, 1.], STALMANN, BALARD (*Compt. rend.* 78, (1874) 392), NICHOLS; nach WOLFFHÜGEL. Durch eine Nebenrk. entsteht bei dem nassen Angriff des Pb etwas H_2O_2, das das PbO in höhere Oxyde verwandelt. LAMBERT u. CULLIS. — Beim Kochen von wenigstens 10 bis 20 g gekörntem Pb mit reinem W. entwickelt sich anhaltend eine kleine Menge H (1 bis 2 ccm nach 10 Minuten). Die Fl. trübt sich durch B. von $Pb(OH)_2$ und reagiert stark alkal. STOLBA (*J. prakt. Chem.* 94, 113; *J. B.* 1865, 241). — Erhöhter Druck setzt die Wrkg. von O enthaltendem W. herab, während er auf CO_2 enthaltendes ohne Einfluß ist. P. F. FRANKLAND u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 247).

δ) *Bei Gehalt an Kohlendioxyd.* — Einfluß von CO_2 im W. auf die Löslichkeit von Pb darin: RODENBURG. CO_2 allein wirkt viel weniger als O. Das W. löst in 24 Std. 0.005 % Pb (gegen 0.013, wenn es O enthält), in 48 Std. 0.008 (0.023), in 72 Std. 0.017 (0.029). CLOWES. Das gasförmige CO_2 verbindet sich beim Auflösen in W. mit diesem zweifellos teilweise zu H_2CO_3. Dieses ist als schwache Säure nur zum kleinsten Teil elektrolytisch dissoziiert. Noch schwächer ist die zweite Säurefunktion, sodaß die weitere Dissoziation des HCO_3' in noch geringerem Maße stattfindet. Beide Dissoziationen gehorchen den Gleichgewichts-Gleichungen: $[H^{\cdot}]\cdot[HCO_3'] = k_1[H_2CO_3]$ und $[H^{\cdot}]\cdot[CO_3''] = k_2[HCO_3']$. k_1 ist $= 3.04 \times 10^{-7}$, $k_2 = 1.3 \times 10^{-11}$. J. WALKER u. W. CORMACK (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 5); G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 23). Aus der letzten Gleichung folgt: $[CO_3''] = k_2 \frac{[HCO_3']}{[H^{\cdot}]}$ und in Verbindung mit der vorletzten Gleichung $[CO_3''] = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[HCO_3']^2}{[H_2CO_3]}$. Da bei Ggw. von $PbCO_3$ als Bodenkörper $[Pb^{\cdot\cdot}] = \frac{L}{[CO_3'']}$ ist, so kann auch geschrieben werden: $Pb^{\cdot\cdot} = \frac{L\cdot k_1}{k_2} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']^2}$. Also: Die Konz. der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen ist direkt proportional der Konz. des freien CO_2 und umgekehrt proportional dem Quadrat der Konz. des $NaHCO_3$. PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH. — S. a. C. UMNEY (*Pharm. J.* [3] 5, (1875) 583); J. MILNE (*Chem. N.* 31, (1875) 77).

ε) *Bei Gehalt an Sauerstoff und Kohlendioxyd.* — Bei Zutritt von CO_2 werden die mkr. Kristalle und die kleinen Sechsecke und Sternfiguren [vgl. unter γ)] undurchsichtig und lösen sich auf, später auch die großen unregelmäßigen Nadeln. Bei einem Ueberschuß von CO_2 wird der Nd. unter dem gewöhnlichen Mk. wieder kolloid. In feuchter Kammer entstehen äußerst kleine, anscheinend kubische Kristalle, die fein gestreift sind. Dasselbe gilt für die kleinen Sechsecke und Sternformen, die sich wieder gebildet haben, sodaß die ursprünglichen Nädelchen (Bakterien) wohl nicht völlig verschmolzen sind. Durch das CO_2 werden die kolloiden Formen des $Pb(OH)_2$ gewissermaßen wieder frei. Vielleicht wird auch die chemische Zus. der Nädelchen verändert. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 248). Steht das W. mit CO_2-haltiger Luft in Berührung oder enthält es selbst CO_2 (frei oder halbgebunden) in Lsg., so bildet sich aus $Pb(OH)_2$ fortgesetzt unl. Bleioxycarbonat, das sich in weißen feinen Schuppen auf feste Gegenstände niederschlägt. Bei beschränktem Luftzutritt wird das Karbonat in seidenglänzenden Blättchen erhalten. Auch auf frischen Schnittflächen von Pb entsteht unter W. eine seidenglänzende Vegetation, nach deren Entfernung sich das Pb kristallinisch moiriert zeigt. VON BONSDORFF. Zunächst wirkt der O-, dann der CO_2-Gehalt des W. Durch gewöhnliches dest. W. geht ein Teil in Lsg., ein anderer in Aufschwemmung. Auch der gel. Teil wird von einem Filter zurückgehalten. Er

hat die Zus. $Pb(OH)_2,3PbCO_3$. F. Clowes (*Chem. N.* 85, 130; 86, (1902) 168; *Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 46). Bei der Einw., die der gewisser Naturwässer vergleichbar ist und als Erosionskraft bezeichnet wird, geht Pb in Lsg., wird darauf durch CO_2 niedergeschlagen („erodiertes Blei") und durch weitere Einw. von CO_2 allmählich wieder gel. Wird durch eine solche klare Lsg. ein Strom CO_2-freier Luft geleitet, so wird das Pb wieder gefällt, wobei die Lsg. ein „seidiges" Aussehen annimmt. Es treten folgende Rkk. auf: $Pb_2 + O_2 = 2PbO$; $2PbO + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$; $2Pb(OH)_2 + CO_2 = HO.Pb.CO_3Pb.OH + H_2O$; $2Pb(OH)_2 + 2CO_2 = 2PbCO_3 + 2H_2O$; $2PbCO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pb(HCO_3)_2$. Das Karbonat bildet sich so lange noch Pb vorhanden ist. Das „Seidigwerden" durch CO_2 tritt nicht ein, wenn das dest. W. leicht angesäuert ist. In derartigen Wässern ist Pb wahrscheinlich als normales oder auch als basisches Salz zugegen. Heap. In W. aufgel. CO_2 wirkt nicht auf Pb ein und löst, wenn nicht im Ueberschuß vorhanden, auch keine meßbare Menge PbO auf. Yorke; Guyton de Morveau; nach Wolffhügel. Es veranlaßt in W. von normalem O-Gehalt zunächst (bei 1.5 Vol.-% und mehr) keine sichtbare B. einer weißen Verb. auf dem Pb, verstärkt dann aber den Angriff immer mehr, bis er bei 2 Vol. CO_2 : 1 Vol. O am stärksten wird. Die Zus. des sich bildenden weißen Prod. schwankt. Einmal wurden gef. 84.41 % PbO, 11.89 CO_2, 3.49 H_2O. M. Müller. Mit CO_2 gesättigtes dest. W., das in eine Bleiröhre eingeführt wurde, in der sich bereits ein gegenüber dest. W. vollkommen schützender Ueberzug gebildet hatte, enthielt nach mehrstündigem Stehenlassen Pb in Lsg. E. Reichardt (*Grundlagen der Beurteilung des Trinkwassers*, 4. Aufl., *Halle a. S.* 1880, 107). Diese Beobachtung ist kein Beweis für die Einw. des CO_2 auf das Metall. Dem Bleihydrokarbonat kommt eine (wenn auch sehr kleine) Löslichkeit in reinem W. zu. Bei einem Ueberschuß an CO_2 entsteht Bleibikarbonat. Es wird also ein Teil des Bleikarbonates durch CO_2 gel. Wolffhügel. S. a. Christison, Yorke, Graham, Hofmann u. Miller, Nichols, bei Wolffhügel. 1 T. Bleikarbonat fordert 4000000 T. reines ausgekochtes W. zur Lsg. Graham, A. W. Hofmann u. Miller (*Rep. by the Govern. Commission on the chem. quality of the supply of water to the Metropolis, London* 1851; *Chem. Soc. Quart. J.* 4, (1852) 75); nach Wolffhügel. Dest., mit CO_2 unter mäßigem Drucke gesättigtes W. löst so viel Bleikarbonat wie einem Gehalte von $^1/_{50000}$ bis $^1/_{60000}$ an PbO entspricht. Yorke bei Wolffhügel. Digeriert man basisches Bleikarbonat mit CO_2 enthaltendem W. längere Zeit, so löst es sich in solcher Menge, daß 1 l W. 0.39 g Pb enthält. R. Wagner (*Techn. J. B.* 13, (1867) 212); nach Wolffhügel. An der Luft greift dest. W. stärker an als unter deren Ausschluß. Denn 100 ccm frisch dest. W. enthielten bei 3.04 qcm Pb-Oberfläche an der Luft nach 19 Std. 0.0221 g/qcm suspendiertes Pb (in 1 Std. abgeschieden 0.001131), nach 24 Std. 0.0325 (0.00135), nach 144 Std. 0.0993 (0.00069). Vermutlich löst sich also nach einigen Tagen überhaupt kein Pb mehr, trotzdem aus der kolloiden Pb-Lsg. sofort $Pb(OH)_2$ fällt. Traube-Mengarini u. Scala. Bei achtwöchigem Verweilen in 200 l dest. W. bei Luftzutritt verlor eine Pb-Platte von 1 qm Oberfläche 110.003 g Blei. Calvert u. Johnson. CO_2 hemmt die Wrkg. von O von 1 : 8 Vol. ab und dann proportional seiner Menge. W., das mit 1 Vol. CO_2 + 8 Vol. O (1 + 1) behandelt ist, löst in 24 Std. 0.015 (0.003) % Pb, in 48 Std. 0.018 (0.003), in 72 Std. — (0.003). Clowes. Freies CO_2 drückt den Angriff des Pb durch W. auf etwa den zehnten Teil herab. In dest. W. mit rund 8 mg O und 40 mg CO_2 in 1 l werden von etwa 80 Bleispänen von 1.5 mm Breite gel. (bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 0.5 l in 1 Stunde) anfangs 18.1 mg, nach 50 Stunden 10.7 mg. [Weitere Zahlen im Original.] Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Sättigung an einem anderen bedeutend schwerer l. Bodenkörper. Ob das normale $PbCO_3$ oder ein basisches Salz (wie z. B. $Pb(OH)_2$, $2PbCO_3$) vorliegt, bleibt dahingestellt. Paul, Ohlmüller, Heise u. Auerbach. Die Löslichkeit des Pb in lufthaltigem W. wird durch CO_2 erhöht. A. Wagner (*Dingl.* 221, (1876) 259). Bei Ggw. von $NaHCO_3$ (35 mg = 0.42 Millimol in 1 l) werden in dest. W. (Gehalt an O 8.9 bis 8.7 mg = 0.28 bis 0.27 Millimol in 1 l) von 80 cm Pb-Spänen von 1.5 mm Breite bei einer Gesamtdauer von 51 Stunden bei 18° gel.: Am 1. Tage, in der 1. Stunde bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0.5 l in 1 Stunde 21.4 mg Pb, bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 0.25 l in 1 Stunde 11.2 mg Pb; am letzten Tage in der letzten Stunde bei beiden Durchflußgeschwindigkeiten 0.6 mg Pb. Es braucht nicht [s. Einfluß von gel. freiem CO_2] notwendig ein anderer Bodenkörper zu sein, sondern es kann sich auch

um eine Beeinflussung der Löslichkeit des bei freiem CO_2 vorhandenen Bodenkörpers durch das gel. Hydrokarbonat handeln. In Lsgg. mit $PbCO_3$ als Bodenkörper sind um so weniger $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen gel., je mehr CO_3''-Ionen vorhanden sind, bei basischem Carbonat, je mehr OH'-Ionen zugegen sind. PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH. Dest. W., das Luft gel. enthält, greift Pb mit zunehmender Stärke an, wenn die Temp. von 5° auf 50° bis 60° steigt. Dann geht die Einw. zurück; beim Kp. entspricht sie wieder der bei 5°. HEAP. Mit CO_2 unter 6 Atm. Druck gesättigtes W. löst Pb beträchtlich, während unter gewöhnlichem Druck gesättigtes nicht viel stärker als reines W. angreift. M. P. MUIR (*Chem. N.* **33**, (1876) 102, 125). [S. a. unter ζ).]

Künstliche Mineralwässer: Selterswasser löst weniger Pb aus dem reinen Metall als aus den Legierungen; greift in der Legierung mit Sb das Pb stärker als das Sn an. A. BARILLÉ (*Compt. rend.* **153**, (1911) 351). Nach WILSON (*Schmidt's Jahrb.* **1873**, 596) soll in einem Falle von chronischer Pb-Vergiftung das Sodawasser 12.8 mg Pb in 1 l enthalten haben. ATTFIELD (*British med. J.* **1874**, I, 340) konnte dagegen im W. aus gewöhnlichen Flaschen und aus Siphons kein Pb nachweisen. BROWNER (*British med. J.* **1874**, I, 789) fand vielfach Pb in den Wässern aus Siphons. Nach THOMSON (*J. P. Pharm.* **1877**, 535) nimmt kohlensaures W. schon in kurzer Zeit einen ziemlich hohen Pb-Gehalt an, infolge der Berührung mit dem bleihaltigen Metallbeschlage der Siphons. Nach J. M. CYRNOS (*J. hygien.* **1881**, 235) enthielt Selterswasser in 1 l 0.17 und 0.16 mg Pb in 1 l gelöst. A. GAUTIER (*Ann. hyg.* 7, (1882) 5; *Le cuivre et le plomb, Paris* **1883**, 1741) erhielt aus 8 l Selterwasser (aus der Fabrik bezogen und sofort untersucht, 0.698 mg $Pb(HCO_3)_2$ oder 0.436 mg Pb auf 1 l. Nach J. STEINER (*Arch. Hyg.* **1884**, II, 436) ergaben von 61 Siphons mit in 14 verschiedenen Budapester Fabriken erzeugtem Sodawasser 51 ein bleihaltiges und nur 10 ein bleifreies W. Das Pb wird vom W. nicht bei der Fabrikation, sondern beim Austritt aus dem Siphon aufgenommen. Die Metallteile (Spritzröhre) des Siphons waren aus einer Legierung mit 56.4 % Pb und mehr hergestellt. Beim Reinigen der Röhre mit einer Bürste wurden 4 bis 10 mg Pb erhalten. Ueber Bleivergiftung nach dem Genuß von kohlensaurem W. aus Siphons s. CHEVALIER (*Ann. hyg.* **50**, (1853) 327), aus gewöhnlicher Flasche mit Korkverschluß (der Bleigehalt betrug etwa 12.8 mg in 1 l und rührte wohl aus der Verzinnung der Fabrikationsgeräte her) s. A. F. WILSON (*British med. J.* **1874**, II, 322; VIRCHOW-HIRSCH's *J. B.* **1874**, I, 596). [Sämtlich nach WOLFFHÜGEL.]

ζ) *Bei Gehalt an Salzen.* — Vgl. a. im Abschnitt k) und in den darauf folgenden sowie unter r³. — Die Wrkg. von dest. W. wird nicht aufgehoben durch KNO_3, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $NaC_2H_3O_2$ und $NaCO_2H$; wohl aber durch $CaSO_4$, Na_2HPO_4, Borax, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$. A. BOBIERRE sowie BELGRAND (*Compt. rend.* **78**, (1874) 317, 318). Der die Löslichkeit des Pb in W. beträchtlich vermehrende Einfluß der Nitrate (auch in kleiner Menge) wird durch Sulfate, Chloride und namentlich Carbonate sehr vermindert oder völlig aufgehoben. Sulfate, Carbonate und Chloride setzen, besonders in kleinen Mengen, die lösende Wrkg. des W. herab. Mit der Dauer der Einw. wächst die gel. Menge Pb bei den das Lösen begünstigenden Salzen, kaum merklich bei den es erschwerenden. Wenig $(NH_4)NO_3$ vermehrt die Löslichkeit des Pb in W., das mit CO_2 unter Druck gesättigt ist, nicht, K_2CO_3 vermindert sie, doch nicht so stark, daß das W. unbedenklich genossen werden kann. MUIR. Ueber Einw. von W. und Salzlsgg. auf Pb bei Zutritt und Abschluß der Luft s. o. M. P. MUIR (*Chem. N.* **34**, (1876) 223, 234). Dest. W. mit $^1/_{100}$ NH_4NO_3 enthielt nach 24 Stunden 18.6 mg in 10 kg, solches mit $^1/_{100}$ Na_2CO_3 23.56 mg. R. HERSLING (*Dingl.* **169**, (1863) 197).

r²) *Gegen Wasserdampf.* — Pb zers. Wasserdampf bei Weißglut unter B. von PbO, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 363), bei Rotglut nicht. VON BONSDORFF. Pb, das längere Zeit in einem W. liegen kann, ohne angegriffen zu werden, erteilt dem Dampf einen Metallgehalt. TAYLOR (*On poisons, London* **1859**, 510; *Schmidts Jahrb.* **103**, (1859) 229); nach

WOLFFHÜGEL. Wasserdampf mit Luft und CO_2 wirkt sehr energisch auf reines Pb. Ein Gehalt an Sn vermindert die Wrkg. schnell; einer von 10% Sn auf 0.3 bis 0.4, von 50% Sn auf 0.13 bis 0.11. J. C. LERMER (*Dingl.* **167**, 348; *J. B.* **1863**, 241).

r[3]) *Gegen unreines Wasser.* 1. *Verschiedenes.* — [S. a. unter r[1], ζ) und in dem Abschnitt k) sowie den darauf folgenden; ferner CLOWES unter r[1], γ).] — Gebrauchte Röhren geben weit mehr Pb ab als neue. P. F. FRANKLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241). — Allgemein wird angenommen, daß Nitrate, Nitrite und Chloride eine Zerstörung des Pb begünstigen, während Carbonate (namentlich $CaCO_3$, das sich aus der Lsg. in CO_2 enthaltendem W. niederschlägt), Sulfate und Phosphate erhaltend wirken. Doch ist es nicht sicher, ob im ersteren Falle die Ggw. von Luft oder CO_2 bestimmend ist. NICHOLS. Jedes lufthaltige W. (weich oder hart, sauer oder alkal.) löst Pb aus frischen Leitungsröhren, mehr bei Ggw. von Chloriden, Nitraten und freiem CO_2 in größerer Menge. Reagiert das W. gegen Rosolsäure alkal. und beträgt die Carbonathärte über 7, so wird das Lösungsvermögen allmählich praktisch Null. Fließendes W. nimmt keine nachweisbaren Mengen Pb auf. H. KLUT (*Mitt. Wasserversorg.* **13**, 96; *C.-B.* **1910**, II, 173; *Viertelj. ger. Med.* **40**, 330; *C.-B.* **1910**, II, 1492). Dest. und Regenwasser lösen durch ihren Gehalt an $(NH_4)NO_2$ und $(NH_4)NO_3$. E. VANDEVYVERRE (*J. Méd. Bruxelles* **1874**, 545; *Arch. Pharm.* [3] **7**, (1875) 39). Die Nitrite begünstigen die Aufnahme des Pb durch das W. am meisten. Zum Unschädlichmachen von bleihaltigem W. können außer Zusatz von $Ca(HCO_3)_2$ dienen: Ablaufenlassen der ersten Anteile W., die längere Zeit im Rohr gestanden haben, Abfiltrieren der Bleioxycarbonate, falls nicht lösendes freies CO_2 vorhanden ist, oder Behandeln mit Tierkohle. CARLES. Stärker als KNO_3 (1%ige Lsg.) greifen KCl, NaCl (0.5%ig.) und $MgCl_2$ (0.8%ig.) an, etwa ebenso stark NH_4Cl (1%). Die Lsg. enthält Pb nur bei NH_4Cl und $MgCl_2$ (Spuren). Bei gleichzeitiger Ggw. von CO_2 ist der Angriff am stärksten durch $MgCl_2$; er nimmt ab in der Folge KNO_3, KCl, NaCl, NH_4Cl. Pb geht immer in Lsg. 1%ig. NaOH greift etwa dreimal stärker an als Kalkwasser. A. WAGNER (*Dingl.* **221**, 259; *J. B.* **1876**, 217). Im Leitungswasser ist die Ursache des Pb-Angriffs der Gehalt an freiem CO_2, nicht der Luftgehalt und die geringe Härte. [Ueber letztere Näheres unter 4.] HEYER (*J. B. Fortschr. u. Leist. auf dem Gebiet der Hyg.* 6, (1888) 47); nach G. KÜHNEMANN (*Vierteljahrsschr. ger. Med.* [3] **27**, (1904) 310). Freie Luft und CO_2 beeinflussen nicht die Löslichkeit des Pb im W., sondern nur gel. Luftarmes und an CO_2 reiches W. löst weniger Pb als luftreiches und an CO_2 armes. GR. FLÖGEL (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) *Rep.*, 210). Die Annahme, daß weiches W. Blei besonders stark angreift, hat sich in manchen Fällen bestätigt, in andern nicht. H. MEDLOCK (*Phil. Mag.* [4] **14**, (1857) 202; *J. prakt. Chem.* 72, (1857) 279). Eine sechsmonatige und längere Benutzung macht die Bleiröhren auch gegen weiches und CO_2 enthaltendes W. unempfindlich. PULLMANN bei WOLFFHÜGEL; s. a. KÜHNEMANN. [S. dagegen oben FRANKLAND.] Löslichkeit des Pb in Trinkwasser: P. A. MEERBURG, bzw. [Zusammenstellung] H. W. WOUDSTRA u. C. J. SNUIF (*Chem. Weekbl.* 9, (1912) 540 bzw. 447); geschichtliche Angaben bei F. FISCHER (*Dingl.* **219**, (1876) 454, 522); im Leitungswasser von Enschede. J. RODENBURG (*Chem. Weekbl.* 12, (1915) 494). Die Mengen Pb, die ein bestimmtes Trinkwasser zu lösen vermag, müssen jedesmal durch den Vers. festgestellt werden. W. P. JORISSEN (*Chem. N.* **111**, (1915) 56). Technisches Pb wird von Regenwasser sehr stark angegriffen, erheblich schwächer von dest. und Seewasser, schwach von reinem und mit $CaSO_4$ gesättigtem Leitungswasser. $Ca(OH)_2$-Lsgg. wirken verschieden stark, Na_2CO_3-Lsg. unerheblich. O. BAUER u. E. WETZEL (*Mitt. Materialpr.* **34**, 333; *C.-B.* **1917**, II, 334). Meerwasser löst aus Röhren kein Blei. KAISER (*Arch. Pharm.* [3] **6**, (1875) 405). Leitungs-, Brunnen- und Seewasser greifen weniger an als dest. W. bei Luftzutritt.

CALVERT u. JOHNSON. Ueberhaupt schwächen Salze die Einw. der Wässer auf das Pb, indem sie die Auflösungskraft des W. für Luft und andere Salze vermindern. HORSFORD. So wirken nur die Salze, die mit Pb eine unl. Verb. liefern können. Sonst geht der Angriff des Pb durch lufthaltiges W. weiter. BALARD (*Compt. rend.* 78, (1874) 392). Doch werden kleine Mengen Pb auch von hartem W. gel. MAYENÇON u. BERGERET (*Compt. rend.* 78, (1874) 484). [S. a. unter r[1]. ζ), S. 98, und unter r[3], 3, ε), S. 105]. Die im Grund- und Flußwasser vorhandenen geringen Mengen Chloride, Nitrate, NH_4-Verbb. und organische Stoffe befördern weder die Zerstörung des Pb, noch hindern sie sie. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317). Die reineren natürlichen Wässer (wie Regenwasser und noch nicht verunreinigtes Flußwasser) wirken wie gewöhnliches destilliertes W. Regenwasser, das größere Mengen Säure enthält, verhält sich wie angesäuertes dest. Wasser. HEAP. Steht unreines Regenwasser 1 Monat in Bleiröhren, so löst es Pb : Zn : Fe : Cu : As = 2.5 : 1.1 : 0,54 : 0.08 : 0.05. P. SCHWEITZER (*Am. Chemist* 6, (1876) 456). Einen Sammelbericht über die korrodierenden Einflüsse von Alkalien, Beton, Boden, W. und elektrolytischen Vorgängen auf Pb bringt R. H. GAINES (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 766). Die beim Stehen in Bleiröhren von weichem und auch hartem W. gel. Pb-Mengen sind in der Praxis so gering, daß ein Mensch unter ungünstigen Umständen vielleicht 1 g Pb im Jahr aufnimmt. C. SCHNEIDER (*Arch. Pharm.; Industrieblätter* 21, (1884) 213). Bei achtwöchigem Verweilen in 200 l verlor eine Bleiplatte von 1 qm Oberfläche in Leitungswasser 2.094 g Pb, in Brunnenwasser 1.477, Seewasser 0.038. CALVERT u. JOHNSON. — In Trinkwässern, die Bleiröhren durchflossen haben, ist die in Lsg. bleibende Menge Pb nicht immer proportional dem Grade des Angriffs der Röhren. So bewirkt z. B. CO_2 den stärksten Angriff, während am wenigsten Pb in Lsg. geht. Auch Sulfate und Chloride begünstigen den Angriff der Röhren, vermindern aber die Löslichkeit des Pb im Wasser. U. ANTONY u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) II, 97; *J. B.* 1897, 464). Stets mit Trinkwasser gefüllte Röhren werden nicht angegriffen. BOBIERRE. Bei längerem Stehen wird besonders viel Pb gel. KLUT; FLÖGEL. — Schwefeln der Bleirohre erschwert den Angriff durch Wasser. FLÖGEL. — In allen Wässern bildet sich Bleisuboxyd. In einigen wird es in ein höheres Oxyd verwandelt, das sich mit W. und CO_2 verbindet und einen Ueberzug bildet, der in seinem 7000- bis 10000-fachen Gew. reinen W. l. ist. Auch mit H_2SO_4 und anderen Säuren verbindet es sich. Bei Ggw. von organischen Stoffen und Eisenrost entsteht ein Ueberzug, der im höchsten Grade schützt. HORSFORD. Das Pb scheint gewissermaßen organisch gebunden zu sein. BELLOCQ (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 56; *J. B.* 1901, 215). Das Pb ist im Leitungswasser in Lsg. und als $Pb(OH)_2$ sowie $Pb(HCO_3)_2$ kolloid oder gröber aufgeschwemmt. Beim Stehen in langen Glaszylindern reichert sich oben Pb an, nach längerm Kochen anscheinend unten. In das Dialysierwasser geht Pb nicht. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* 80, 62; *C.-B.* 1913, II, 1258). Lufthaltiges dest. und Regenwasser bilden eine NH_3 enthaltende Verb. L. BESSNOU (*Compt. rend.* 78, (1874) 322).

2. *Einfluß der Anionen einfacher Salze.* α) *Einfluß der Nitrite und Nitrate.* — Von im W. gel. Salzen begünstigen besonders die Nitrite die Pb-Aufnahme. CARLES. — Durch NO_3-Ionen wird der Angriff des Pb vergrößert oder wenigstens nicht behindert. ST. RŮŽIČKA (*Arch. Hyg.* 41, (1902) 28); HORSFORD; GRAHAM, HOFMANN u. MILLER; STALMANN; BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 78, (1874) 395); BALARD; LETHEBY; FORDOS. Es werden gel. von $11\frac{1}{2}$ cm langen Bleirinnen, die durch Längs-Aufschneiden eines Rohres von 2 cm äußerem und 1.3 cm innerem Durchmesser erhalten sind, nach RŮŽIČKA in 24 Stunden mg Pb [in Klammern die bei den Kontrollproben mit reinem W. erhaltenen Zahlen]:

Konz. der Lsg. in Härtegraden	1¼	2½	5	10	20	40	100
KNO_3	7 (5)	10 (6)	14.5 (5.5)	15 (5.5)	8 (8)	6 (7)	
$NaNO_3$	5 (4.5)	6 (4.5)	10 (5)	7.5 (5.5)	9.5 (6.5)	5.5 (5)	3 (6.5)
$Ca(NO_3)_2$	7.4 (7.4)	6.2 (5)	7.2 (7.2)	16.3 (7.2)	13.5 (6)	7.5 (4.8)	5.5 (5)
$Mg(NO_3)_2$	8 (5.5)	7.5 (5.5)	16	17	13 (6)	13	10 (5.7)

HNO_3 verstärkt den Angriff. CARNELLY u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 15; *Z. angew. Chem.* **1888**, 119 [I]). Die Nitrate tragen wenig oder nichts zur Lsg. des Pb bei. Namentlich in Ggw. von KNO_3 ist der Bleigehalt des W. gleich Null. KERSTING. Pb bekommt in W., das eine Spur von KNO_3 enthält, einzelne Flecke. Bei größerem Salzgehalt läuft es nur wenig an. WETZLAR. Nitrate hindern nur bei großer Menge die weiße Trübung. VON BONSDORFF. In KNO_3-Lsg. (0.25- und 1%ig.; makroskopisches und mk. Bild des angegriffenen Pb nach der Konz. verschieden) erscheint nach mehreren Stunden auf dem Pb eine weiße, sehr leichte Patina und starker kristallinischer Glanz. Die Patina ist sehr viel dicker als die einer Bleiplatte in dest. W. und besteht unter der Lupe aus silberglänzenden Flächen, die u. Mk. zu großen, feinen, sechseckigen Lamellen (wie in dest. W.) lose aneinander gereiht sind. Ferner entsteht auf der Bleiplatte ein amorphes Gerinnsel, das in dest. W. fehlt. Vermutlich enthält es Spuren des Elektrolyten und verwandelt sich später mit Hilfe des O in $Pb(OH)_2$. U. Mk. entwickelt sich in den ersten Augenblicken eine kolloide Lsg. An den Bleiklümpchen selbst schießt mit großer Geschwindigkeit eine Schicht von Flächenkristallen an, die wie eine gefaltete Halskrause aussehen. Diese besteht aus Sechsecken [Abbildung im Original], die auch am Boden des Objektträgers schnell rings um das Klümpchen erscheinen, und aus sehr breiten lanzenförmigen Nadeln, die den Eindruck von unvollkommen entwickelten Sechsecken machen. Läßt man das in 1%ig. KNO_3-Lsg. erhaltene Prod. einige Stunden in einer feuchten Kammer stehen, so erscheint das mkr. Bild wie eine Pallisade [Abbildung im Original], die nach außen zu von einem festen hyalinen Rand zusammengehalten wird und aus mehr oder minder vollkommenen Sechsecken besteht. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 246). — Nitrate werden zu Nitriten reduziert, die das Lösen des Pb begünstigen. In diesem Falle schützt eine Schwefelung das Rohr nicht vor dem Angriff. P. FORTNER (*Arch. Hyg.* **54**, 325; *C.-B.* **1906**, I, 951). Nitrate werden, wenn sie in erforderlicher Menge vorhanden sind, in neutralen Wässern in gewissem Grade durch Pb reduziert. Sie befördern das Lösen einiger am Pb sich bildender Ueberzüge. HORSFORD.

β) Einfluß der Sulfate. — Mit H_2SO_4 versetztes W. wird selbst beim Sieden nicht von Pb zersetzt. VON BONSDORFF. SO_3-Ionen vermindern die Größe des Angriffs. RŮŽIČKA. Löslichkeit [vgl. Tabelle unter α)] nach RŮŽIČKA:

Konz. der Lsg. in Härtegraden	1¼	2½	5	10	20	40	100
$(NH_4)_2SO_4$ luftfrei	1	1	1 (5)	1	0.8	0.8	
" lufthaltig	2	1.5	1.5 (9)	1.5	1.6	1.8	
K_2SO_4	1 (5)	1 (6)	1 (5.5)	1.3 (5.5)		1.5 (7)	1.4 (5)
Na_2SO_4	1.4 (4.5)	1 (4.5)	0.9 (5)	1.2 (5.5)	0.8 (6.5)	0.6 (5)	0.3 (6.5)
$CaSO_4$	1.75 (7.4)	1.3 (5)	1.25 (7.2)	1.1 (7.2)	0.9 (6)	0.6 (4.8)	(5)
$MgSO_4$	1.4 (5.5)	0.8 (5.5)	0.8	0.3	0.4 (6)	0.7	0.8 (5.7)

Na_2SO_4 hemmt die B. des $Pb(OH)_2$ sehr viel schneller als KNO_3. Mit einer Lsg. von 0.01% Na_2SO_4 in 100 ccm W. wurde nach 24 Stunden ein Nd. von nur 0.0177 g erhalten. Auch in dieser Lsg. bildeten sich zuerst die Sechsecke und als ihr Zerfallsprod. die großen unregelmäßigen Nadeln. Nach 24 Stunden wird die Lsg. reich an sehr großen, schönen, aber immerhin noch mkr. Oktaedern. Die Sechsecke sind fast ganz verschwunden und haben Gruppen großer Nadeln Platz gemacht. TRAUBE-MENGARINI

u. SCALA (*a. a. O.*, 247). $Al_2(SO_4)_3$ und besonders $CaSO_4$ lösen große Beträge Pb auf. HEAP. Ist außer $CaSO_4$ freies CO_2 zugegen, so nimmt das W. bald Pb auf. W. mit $CaSO_4$ und $CaHCO_3$ löst kein Blei. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317). Die Sulfate, namentlich das $CaSO_4$, schützen bei einem mäßigen Gehalt das Pb vor Angriff, befördern ihn, wenn sie in großen Mengen vorhanden sind, namentlich $MgSO_4$. GRAHAM, HOFMANN u. MILLER. $PbSO_4$ ist in W. nicht ganz unl. [vgl. a. $PbSO_4$]. MIAHLE; FORDOS. Die schützende Wrkg. des Na_2SO_4 ist geringer als die des $CaSO_4$, weil das Prod. im ersteren Fall auf der Metallfläche weniger fest haftet. BALARD. Der Schutzüberzug durch die Sulfate erscheint erst nach langer Zeit. HEAP. Selbst nur äußerst geringe Mengen von $CaSO_4$ verhindern gänzlich die Oxydation und Lösung des Bleis. BELGRAND (*Compt. rend.* 77, (1873) 1055); nach G. KÜHNEMANN (*Vierteljahrsschr. ger. Med.* [3] 27, (1904) 319). W. kann in Bleibehältern ohne Nachteil aufbewahrt werden, wenn es 1 T. $CaSO_4$ (oder Erdsalze) in 4000 bis 8000 T. W. enthält. SOLLY (*Compt. rend.* 78, (1874) 395).

γ) *Einfluß der Chloride.* — Cl-Ionen vermindern die Größe des Angriffes. RŮŽIČKA. Dasselbe fand schon M. P. MUIR (*Chem. N.* 25, (1872) 294). Alkalichloride in luftfreien natürlichen Wässern zerfressen das Pb nicht. HORSFORD. Nach RŮŽIČKA werden [vgl. die Tabelle unter α)] gelöst:

Konz. der Lsg. in Härtegraden	1¼	2½	5	10	20	40	100
NH_4Cl luftfrei	5	4	3.5 (5)	2.5	1.6	1.8	
„ lufthaltig	9	7	6 (9)	4	3	0.8	
KCl	4.6 (5)	3.3 (6)	2.4 (5.5)	2 (5.5)	1 (8)	0.6 (7)	0.5 (5)
NaCl	4.5 (4.5)	4 (4.5)	2.8 (5)	2.2 (5.5)	1.6 (6.5)	0.6 (5)	0.8 (6.5)
$CaCl_2$	5.40 (7.4)	3.4 (5)	3.20 (7.2)	2.2 (7.2)	1.7 (6)	0.5 (4.8)	0.1 (5)
$MgCl_2$	5 (5.5)	3.6 (5.5)	2.5	2.4	1.5 (6)	1.2	0.8 (5.7)

NaCl hemmt die Hydroxydbildung außerordentlich. Die Form der Patina unterscheidet sich nur durch ihre geringe Dichte von der in Na_2SO_4-Lsg. [s. unter β)]. Mit 0.05 %ig. NaCl-Lsg. fanden sich nach 72 Std. in der äußeren Schicht der Patina große und schöne (aber immerhin mkr.) Oktaeder, wenige kleine Sechsecke und viele große lamellenförmige Sechsecke mit großen Nadeln, an der Bleiplatte selbst fast schon makr. lamellenförmige Sechsecke. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 248). Ein Gehalt an Cl-Verbb. erhöht die auflösende Wrkg. des W. auf Blei. HORSFORD; GRAHAM, HOFMANN u. MILLER; NEVINS; REICHELT; MIAHLE; FORDOS; LETHEBY. $^1/_{4000}$ Chlorid im W. ist nicht hinreichend, um die Lsg. des Pb zu verhindern. CHRISTISON. NaCl hat, weil es ein z. T. l. Bleisalz bildet, nicht die schützende Eigenschaft der Sulfate. PHILLIPS. Die Chloride von Ca, Mg und Ba erzeugen auf der Metallfläche eine sehr leicht sich ablösende Decke oder lassen nur Ndd. entstehen, die das W. trüben. BALARD. Die Chloride bewirken nach langer Zeit auf dem Pb einen Ueberzug, der es vor der weiteren Einw. der Lsg. schützt. HEAP.

δ) *Einfluß der Carbonate.* — CO_3''-Ionen vermindern die Größe des Angriffes. RŮŽIČKA. Zusatz von wenig K_2CO_3 hebt die Wrkg. des W. auf Pb fast völlig auf. MUIR. Wenig Na_2CO_3 vermindert den Angriff von Pb durch weiches W. wesentlich. P. F. FRANKLAND, ER u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241, 247). Na_2CO_3 hindert nicht das Lösen von Pb, wohl aber $NaHCO_3$ in Spuren. Das Pb bedeckt sich langsam mit einer fest haftenden weißen Schicht, die das Lösen der geringsten Mengen Pb hindert. $NaHCO_3$ fällt auch bereits gel. Pb vollständig. Ebenso verhält sich $Ca(HCO_3)_2$. M. MÜLLER. Nach RŮŽIČKA werden [vgl. die Tabelle unter α)] gel. mg Pb:

Konz. der Lsg. in Härtegraden	1¼	2½	5	10	20	40	100
$(NH_4)_2CO_3$ lufthaltig	0.05	0.05	0.05 (9)	0.13	0.15	2.25 (?)	
K_2CO_3	0.06 (5)	0.14 (6)	0.13 (5.5)			0.2 (7)	0.12 (5)
Na_2CO_3	0.13 (4.5)	0.4(?)(4.5)	0.13 (5)	0.13 (5.5)	0.13 (6.5)	0.13 (5)	0.1 (6.5)
$CaCO_3$	0.08 (7.4)	0.06 (5)					
$MgCO_3$	0.1 (5.5)	0.13 (5.5)	0.12				

Die CO_3''-Ionen hindern den Angriff des Pb schon in verhältnismäßig kleiner Konz., wie folgende Tabelle zeigt:

Konz. der Lsg. in Härtegraden	¼	½	⅝	¾	1	1¼
K_2CO_3	6	4.5	0.9	0.15	0.13	0.13
Na_2CO_3	5.5	4.5	Verdorben	0.1	0.1	0.13

Die Carbonate und Bicarbonate der Alkalien und Erdalkalien erzeugen nach kurzer Zeit auf dem Pb einen schützenden Ueberzug. Heap. Die größte erhaltende Wrkg. scheint $CaCO_3$, das durch einen Ueberschuß von CO_2 in Lsg. gehalten wird, zu besitzen. Nichols. $CaCO_3$ verhindert den Angriff. Carnelly u. Frew (I). Hat das W. eine Carbonathärte von etwa 7° und mehr, so wird im allgemeinen kaum Angriff auf das Pb zu befürchten sein. Bei etwa 3° Carbonathärte und weniger, reichlichem O, etwa 10 mg freiem CO_2 und Nitraten wird man starkes und dauerndes Lösen des Pb voraussetzen können. Ob neben dem kolloid gel. Pb noch wirklich gel. vorhanden ist, kann durch Filtrieren entschieden werden. Typisch bleilösend ist ein W. mit 0.64° Carbonathärte und 18.6 mg freiem CO_2, wovon kalkangreifendes CO_2 18 mg in 1 l. M. Neisser (*Gesundheitsing.* **36**, (1913) 920; *C.-B.* **1914**, I, 280). Weiches, kein CO_2 enthaltendes Flußwasser löst Pb nicht, wohl aber ein Leitungswasser mit 5.4 bis 9.3 : 100 000 T. freiem CO_2. Heyer (*J. B. Fortschr. Leist. auf d. Gebiet d. Hyg.* **6**, (1888) 47); nach Kühnemann. Die lösende Wrkg. von Belgrader Leitungswasser auf ein frisches Pb-Rohr war anfangs bedeutender als später. War das W. nur durch die Röhre gelaufen, so konnte Pb nicht entdeckt werden, während das W., das in einem 3 Monate gebrauchten Rohre 24 Stunden gestanden hatte, in 1 l gegen 0.3 mg Pb enthielt. Die Löslichkeit des Pb ist vielleicht durch das freie CO_2 (60 mg in 1 l) zu erklären. M. T. Lecco (*Chem.-Ztg.* **17**, 1431; *J. B.* **1893**, 291). Leitungswasser der Stadt Kalau hatte nach dem Stehen über Nacht in den Röhren an manchen Stellen weit über 10 mg Pb in 1 l. Es enthielt viel freies CO_2 und war außerdem noch mit der Luft in Berührung gekommen. R. Proskauer (*Z. Hyg.* **14**, 292; *C.-B.* **1893**, 227). Am stärksten wird das Pb oxydiert, wenn $O : CO_2 = 1 : 2$. Das durch O entstehende PbO wird um so langsamer gel., je weniger CO_2 im W. enthalten ist, und je kürzere Zeit es mit dem Pb in Berührung bleibt. M. Müller bei Heyer. Läßt man der beim Pumpen mitgerissenen Luft Zeit zum Entweichen, so verringert sich die Pb-Aufnahme durch Leitungswasser um mehr als die Hälfte. Leonhardt (*J. B. Fortschr. u. Leist. auf d. Gebiet d. Hyg.* **7**, (1889) 51); nach Kühnemann. Läßt man Pb mit blanker oder matter Oberfläche einige Tage teilweise in natürliches W. eingetaucht stehen, so sind meist Kristalle von $Pb(OH)_2$ und Bicarbonat nachzuweisen, von denen die ersteren leichter l. im W. sind. Als unl. unterschieden davon ist der blaugraue Ueberzug von Suboxyd. Wird das Pb völlig in W. eingetaucht, so wirkt letzteres, namentlich im geschlossenen Behälter, viel weniger, schließlich anscheinend gar nicht mehr. Nichols. — Freies CO_2 ist aus W. mit über 7° Carbonathärte durch Rieselung, aus weichem W. durch CaO, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3, NaOH usw. zu entfernen. Dann können Bleiröhren ohne Schutzüberzug für Leitungszwecke verwendet werden. H. Klut (*Viertelj. ger. Med.* **40**, (1910) 330).

ε) *Wirkung des Siliciumdioxyds und des Silikats.* — W., das in Glasgefäßen durch Kochen von gel. Gasen befreit war, wirkt, der Luft wieder ausgesetzt, weniger stark auf Pb ein, als W., das aus einer Kupferblase destilliert und in kupfernen Gefäßen aufgefangen wird. F. CLOWES (*Chem. N.* 86, 168; *C.-B.* **1902**, II, 1173). $CaSiO_3$ und Sand verhindern den Angriff von Pb durch Wasser. CARNELLY u. FREW (I). [S. a. unter 4, β).] SiO_2 erschwert die Aufnahme von Pb durch W. Weiche Wässer, die nur etwa 0.2 Grain SiO_2 in der Gallone (2.86 mg in 1 l) enthalten, greifen Pb-Rohre stark an, während Wässer mit etwa 0.39 Grain SiO_2 (5.58 mg) daraus sehr geringe Mengen und solche mit etwa 0.5 Grain (7.15 mg) kein Pb mehr aufnehmen. Letztere Menge kann dem Wasser durch Ueberleiten über ein Gemenge von gestoßenem Feuerstein. Sand und Kalkstein einverleibt werden. TIDY, ODLING u. CROOKES (*Industries* **1886**, 306; *Chem. Ztg.* **10**, (1886) *Rep.*, 209). Nach sehr langsamem Filtrieren durch sehr feinen Feuerstein hat weiches und dest. W. weniger Einfluß auf Pb als zuvor. P. F. FRANKLAND u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241; *Z. angew. Chem.* **1889**, 346, 347). Ueber Einw. von Zement s. unter 4, β). — Wird bleihaltiges W. in Glasflaschen auch nur kurze Zeit aufbewahrt, so können beträchtliche Mengen Pb an das Glas abgegeben werden. K. SCHERINGA (*Pharm. Weekbl.* **46**, 15; *C.-B.* **1909**, I, 577).

3. *Einfluß der Anionen in Salzgemischen.* α) *Wirkung der Nitrate.* — NO_3''-Ionen in den Lsgg. der Karbonate, Sulfate und Chloride verstärken den Angriff auf Blei. Dagegen sinkt bei freiem Luftzutritt die Menge des gel. Pb auf sehr geringe Werte herab, wenn eine genügende Menge von Carbonaten zugegen ist, z. B. bei Anwendung einer Lsg. von $2^1/_2$ Härtegraden $NaNO_3$ und $1^1/_2$° Na_2CO_3 von 1.0 auf 0.015 mg, während sie bei geringerer Menge Carbonat steigt, z. B. bei $2^1/_2$° $NaNO_3$ und $1^1/_4$° Na_2CO_3 in 8 Tagen von 0.12 auf 0.35 mg. RŮŽIČKA.

β) *Wirkung der Sulfate.* — SO_3''-Ionen in Lsgg. der Chloride und Nitrate setzen deren Angriff auf Pb herab. Beispielsweise [andere Zahlen im Original] löst $MgCl_2$-Lsg. von $1^1/_4$° Härte 3.8 mg Pb, mit K_2SO_4-Lsg. von $1^1/_4$° 0.4, K_2SO_4-Lsg. ohne $MgCl_2$ 0.8; $NaNO_3$-Lsg. von $1^1/_4$° 6.0, mit K_2SO_4-Lsg. 2.0, K_2SO_4-Lsg. ohne $NaNO_3$ 1.0. Sie sind in Lsgg. der Carbonate ohne Einfluß. RŮŽIČKA. SO_3-Ionen in $NaHCO_3$-Lsg. bei Ggw. von freiem CO_2 erhöhen den Angriff des Pb bis auf das Dreifache. Enthält 1 l W. 8.4 bis 8.6 mg = 0.26 bis 0.27 Millimol O, 35.5 mg = 0.42 Millimol $NaHCO_3$, 71.1 mg = 0.5 Millimol Na_2SO_4, 34.7 bis 33.8 mg = 0.79 bis 0.77 Millimol freies CO_2, so werden darin gel. bei 18° von etwa 80 m Pb-Spänen von 1.5 mm Breite in der 1. Stde. 4.5 mg Pb, in der 54. Stde. 3 mg. [Weitere Zahlen im Original.] PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH.

γ) *Wirkung der Chloride.* — Cl'-Ionen in Lsgg. der Sulfate und Nitrate setzen deren Angriff auf Pb herab, z. B. $MgCl_2$-Lsg. von $1^1/_4$° Härte den von $NaNO_3$-Lsg. von $1^1/_4$° von 10 auf 5, dagegen nicht den von $NaNO_3$-Lsg. von 40° (7). [Weitere Zahlen im Original.] RŮŽIČKA. Ggw. von NaCl vermehrt die Löslichkeit des Pb in $CaSO_4$-Lsg. MIAHLE. Cl'-Ionen in Lsgg. der Carbonate sind ohne Einfluß auf den Angriff. RŮŽIČKA. Quellwasser, das in 10 Pfund 1.21 Grain NaCl und $CaCl_2$ nebst 6.4 Grain in CO_2 gel. $CaCO_3$ enthält, löst kein Pb auf. YORKE. Beträgt die Menge der Salze mehr als $^1/_{8000}$ vom W., und sind sie überwiegend Carbonate, so können Bleiröhren zu Leitungen angewendet werden. CHRISTISON (*Phil. Mag.* [3] 21, (1842) 158).

δ) *Wirkung der Phosphate.* — PO_4'''-Ionen bewirken das Absetzen unl. Pb-Verbb. auf der Innenwand der Bleirohre. CHRISTISON; PARKES; NICHOLS; nach WOLFFHÜGEL. Der $^1/_2$ mm starke Ueberzug einer 300 Jahre alten Bleiröhre aus Andernach a. Rh. bestand aus einer Mischung von $Pb_3(PO_4)_2$ und $PbCl_2$ oder einer Verb. beider, die dem Buntbleierz entspricht, neben PbO. E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] 12, (1878) Heft 1). Die erdige Auskleidung einer alten Bleiröhre, in der in Paris W. aus der Wanne geleitet worden war, enthielt 73.96 % PbO, 1.09 % CaO, 0.29 MgO, 1.25 Cl, 8.45 P_2O_5, 1.11 CO_2. GAUTIER. — CHRISTISON behandelt daher die Rohre, um sie zu schützen, mit einer 2.5 %ig. Lsg. von Na_2HPO_4. YORKE konnte die schützende Wrkg. auf Grund eigener Verss. nicht bestätigen. [Sämtlich nach WOLFFHÜGEL.]

ε) *Wirkung des Kohlendioxyds und der Karbonate.* — In W. gel. freies CO_2 bewirkt, auch im Ueberschuß, eine recht bedeutende Verminderung des Pb-Angriffes durch Salz-Lsgg. Růžička. Es werden gel. mg Pb nach Růžička:

Art der Lsg.		CO_2-frei.	CO_2-haltig.	CO_2 im Ueberschuß.
Destilliertes W.		12	1.3	2.5
1¼° Härte	$NaNO_3$	15	4.5	2.5
1¼° „	Na_2CO_3	1	1	1
1¼° „	NaCl	7	1.5	3
1¼° „	Na_2SO_4	7	1.5	2.3;

nach Paul, Heise, Ohlmüller u. Auerbach:

Art der Lsg.	CO_2-frei.	CO_2-haltig.
Destilliertes W.	114	11.5
$NaHCO_3$ (0.42 Millimol in 1 l)	19.8	0.9

[S. a. unter r³, 1., S. 99, 100.] CO_3''-Ionen in den Lsgg. der Nitrate, Sulfate und Chloride setzen deren Angriff auf Pb herab. So fällt der in $NaNO_3$-Lsg. von 40° Härte durch Na_2CO_3-Lsg. von 1¼° von 5.0 auf 0.7 mg Pb, der in Na_2SO_4-Lsg. von 40° von 0.7 auf 0.08, der in NaCl-Lsg. von 1¼° von 4.4 auf 0.15. [Weitere Beispiele im Original.] Růžička. — Lufthaltige Na_2SO_4-Lsg. bildet bald einen weißen Nd. aus $PbCO_3$ und wenig $PbSO_4$ in wechselnden Mengen. Das W. wird alkal. und hält etwas Pb in Lsg. Aehnlich verhalten sich lufthaltige NaCl-, KNO_3- und $(NH_4)NO_3$-Lsgg., die Nitrate unter B. von basischem Bleinitrat neben $PbCO_3$. Gesättigte $CaSO_4$-Lsg. wirkt etwas langsamer, wird aber ebenfalls alkal. und durch H_2S schwach gefärbt. Fordos (*Compt. rend.* 78, 1108; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 439; *Dingl.* **213**, (1874) 163).

4. *Einfluß der Kationen.* α) *Wirkung von Ammoniak und Ammoniumverbindungen.* — Destilliertes W., das sich gegen Pb indifferent verhält, wird wirksam durch einen Zusatz von 0.0015 bis 0.0001 % NH_3, während ein größerer Gehalt (0.0031 %) diese Eigenschaft wieder aufhebt. Stalmann; bei Wolffhügel. $NH_4^{\cdot}$-Ionen befördern die Einw. von W. auf das Metall, bezw. die Deckschicht. Dies bestätigen für die Ammoniumverbb. im allgemeinen Muir; für NH_4NO_3 Kersting, Fordos, Carnelly u. Frew (I); für NH_4NO_2 Medlock, sowie H. v. Sicherer (*Phil. Mag.* [4] **14**, (1857) 202; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 277; *Techn. J. B.* **1858**, 438; *Dingl.* **144**, (1857) 284); für $(NH_4)_2CO_3$ R. Böttger (*J. B. Physik. Ver.* **1865/1866**, 58; *Techn. J. B.* **1867**, 534). Die Einw. von wss. NH_4-Salzlsgg. beruht auf ihrer leichten Dissozierbarkeit, sodaß solche Lsgg. mehr die Eigenschaften von Säuren als von neutralen Salzen haben. Im NH_4NO_3, das fast in jedem natürlichen W. vorkommt und je nach den Mengen ihm seine Wrkg. auf Pb erteilt, macht der O die Einw. auf Pb stark. Heap.

β) *Wirkung von Calciumverbindungen.* — S. a. unter 1., S. 99, 100. — $Ca(OH)_2$ (gelöschter Kalk) greift (bei Ggw. und Abwesenheit von Luft) stärker an als W. Schützend wirken $CaCO_3$, $CaSiO_3$, alter Mörtel, Sand (obgleich er die Wrkg. des $Ca(OH)_2$ im Mörtel nicht aufhebt), auch im Gemisch mit $CaCO_3$ und MgO. Die zerstörende Wrkg. des W. wird bei Luftzutritt beträchtlich erhöht durch $Ca(OH)_2$, bei Luftabschluß durch sein Gemisch mit Sand und (wie bei Ggw. von Luft) durch $CaSO_4$. Carnelly u. W. Frew (*J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 15 [I]). Kalkwasser wirkt, wie wss. KOH und NH_3, selbst in kleinster Menge auf Pb sehr zerstörend ein. [S. a. unter i), S. 82.] Es ist deshalb nicht ratsam, Bleiröhren in Kalkmörtel oder Zement einzubetten. Bessnou (*Compt. rend.* 78, (1874) 323). Das Pb bleibt, wenn es mit Kalkwasser unter Luftabschluß in Berührung gebracht wird, selbst

nach längerer Zeit unverändert. Dagegen werden Bleiröhren in Kalkmörtel oder Zement, die also gleichzeitig unter der Einwirkung des O und der Feuchtigkeit stehen, stark angegriffen. Das unter diesen Verhältnissen sich bildende $Pb(OH)_2$ löst sich im Kalkwasser auf und schlägt sich zum Teil als gelbes PbO auf der Metalloberfläche nieder. Dieser Beschlag tritt aber nur auf, wenn freies $Ca(OH)_2$ zugegen war; bei Abwesenheit von $Ca(OH)_2$ (und vorausgesetzt, daß nicht H_2S hinzutritt) bilden sich weiße Oxydkrusten, die vornehmlich $PbCO_3$, mit wechselnden Mengen $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $PbSO_4$ enthalten. G. von Knorre (*Dingl.* 266, 220; *J. B.* 1888, 2526). Sehr stark greifen technisches Pb an: Kalksandmörtel mit und ohne Gips (Gegensatz zu Zn), Zement und Zementmörtel, ziemlich kräftig Zementkalkmörtel, sehr schwach (im Gegensatz zu Zn) Gips und Gipssandmörtel, namentlich wenn die Mörtelschichten sehr schnell trocken gelegt und dauernd trocken gehalten werden. O. Bauer u. E. Wetzel (*Mitt. Materialpr.* **34**, 333; *C.-B.* **1917**, II, 334). Zusammenstellung über den Angriff in Beton bei Gaines. Die Ursache des starken Angriffs der Pb-Röhren durch Mörtel ist Calciumperoxydhydrat, das sich beim Eintrocknen von $Ca(OH)_2$ bzw. bei teilweiser Absättigung durch CO_2 bildet und bei Zuführung von Säure O abgibt, der dann auf das Pb wirkt. Kalkwasser bildet ebenfalls etwas Peroxydhydrat. Breiiges $Ca(OH)_2$ geht aber bei Abschluß von Luft nicht darin über. W. Vaubel (*Z. angew. Chem.* 25, (1912) 2300; *C.-B.* **1913**, I, 131). Die B. von CaO_2 ist nicht erwiesen. H. Ditz (*J. prakt. Chem.* [2] 87, (1912) 208; *Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 596). Vgl. a. W. Vaubel (*Z. angew. Chem.* **26**, 423; *C.-B.* **1913**, II, 724); H. Ditz u. F. Kanhäuser (*J. prakt. Chem.* [2] **88**, 456; *C.-B.* **1913**, II, 2010). Zementwasser oxydiert das Pb, wenn es in dessen feine Poren eindringt. Ein Bleirohr, das 24 Jahre im Erdreich gelegen hatte und teilweise in Zement, der nicht an allen Stellen eng anschloß, eingebettet war, zeigte im Schnitt, außer an der Innenfläche, abwechselnde gelbe und rote konzentrische Schichten aus PbO und Pb_3O_4. Von diesen Jahresringen müssen sich die einen in der trockneren, die andern in der feuchtern Jahreszeit gebildet haben. Kohlmeyer (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 993). Bei einer Carbonathärte des Leitungswassers von 7° und mehr ist im allgemeinen ein Angriff der Pb nicht zu befürchten. M. Neisser (*Gesundheitsing.* **36**, (1913) 920; *C.-B.* **1914**, I, 281). [S. a. unter 1., S. 100.] W. mit 50 mg $CaCO_3$ in 1 l (3.5° engl. bleibende Härte) löst beträchtliche Mengen Pb; beim Vermischen mit dem gleichen Vol. von doppelt so hartem W. oder bei Zusatz von 0.005 oder 0.01 % Na_2CO_3 fast nichts; nach Filtrieren durch Kalkstein und Kiesel, wodurch der Gehalt an gel. Bestandteilen nur unwesentlich geändert wird, weit weniger als vorher. Filtrieren durch Kalkstein allein ist nicht so wirksam. Zusatz von Na_2HPO_4 gibt dem Pb wenig Schutz. P. F. Frankland (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241). Nach Graham, Hofmann u. Miller (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 375; *J. B.* **1851**, 651) ist es ungefährlich, W. von 3° Härte (2.4 deutsche Härtegrade) in Bleiröhren zu leiten. Nach Le Blanc (*Compt. rend.* 77, (1873) 1059) wirkt schon eine Härte von 1° (0.56 deutsche Härtegrade) als Schutz gegen die Oxydation der Bleirohre. Nach Champouillon (*Compt. rend.* 77, (1873) 1273) kann für Trinkwasser, das 150 bis 200 mg mineralische (namentlich Ca-) Salze in 1 l enthält, Bleirohr ohne jede Gefahr verwendet werden; desgleichen nach Letheby (*Compt. rend.* 78, (1874) 319) für W., wenn es in 1 l 50 mg und mehr Ca-Salze (namentlich $CaSO_4$ und $CaCO_3$ enthält. [Nach Wolffhügel.] Ueber Vers. [die kaum etwas Neues bringen], wie viel Pb im W., das $CaH_2(CO_3)_2$ und $CaSO_4$ enthält, bei Berührung mit Bleiröhren in Lsg. aufnehmen kann, und zwar in Abwesenheit von Luft, nach dem Lüften, bei fortgesetztem Lüften und bei letzterem in Ggw. von CO_2, berichten s. U. Antony u. T. Benelli (*a. a. O.*, 353). Die Erdalkalisulfate bilden im Gegensatz zu den Carbonaten keine den Angriff durch das W. hindernde Schutzschicht auf dem Blei. M. Müller (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 317; *C.-B.* **1887**, 1468); C. Guldensteeden-Egeling (*Pharm. Weekbl.* **41**, 561; *C.-B.* **1904**, II, 669). Nur solche Wässer greifen Pb heftig an, die eine starke bleibende Härte besitzen. Solche mit vorübergehender Härte lösen auch bei hohem Salzgehalte praktisch kein Blei. Heap. — Schwach alkal. W. (etwa 0.3 T. $CaCO_3$ auf 100000 T.) löst sehr wenig Pb, frißt

aber stark an, auch bei Abwesenheit von Bakterien. Ursache die Alkalinität, von der auch die Art des Anfressens abhängt, und der O-Gehalt, gleichgültig, wie groß er in den natürlichen Grenzen ist. Bei 1 bis 2 % CO_2 geht das Anfressen in Lösen über, das bei $CO_2 + O$ schneller als bei CO_2 ist. Das Anfressen wird beeinträchtigt durch geringe Mengen $KMnO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oder namentlich $Ca(HCO_3)_2$. Schon 2 T. $Ca(HCO_3)_2$ in 100000 W. heben das Anfressen auf. J. F. Liverseege u. A. W. Knapp (*J. Soc. Chem. Ind.* **39**, 27; *C.-B.* **1920**, I, 769). Etwss alkal. W. (von Birmingham) löst Pb nicht merklich, frißt es aber an, in der Regel mit zunehmendem Alter der Röhren weniger. Die Behandlung neuer Röhren mit verd. $KMnO_4$-Lsg. macht sie widerstandsfähig. Das Anfressen ist durch die Ggw. von O im W. bedingt, seine Größe abhängig von der Entfernung des Pb von der W.-Oberfläche und nicht von der W.-Menge. CO_2 hat bis zu 1% wenig Einfluß auf die Abnutzung. Sind 2 % oder mehr zugegen, so geht sie nicht weiter, aber etwas Pb wird gel. Zur Verhinderung des Anfressens ist $Ca(OH)_2$ nicht geeignet. Dagegen schützen 4 T. $CaCO_3$ (Kreide) auf 100000 T. W. gegen die Einw., und verhindern etwa 2 T. $Ca(HCO_3)_2$ auf 100000 T. W. den schädlichen Einfluß völlig. J. F. Liverseege u. A. W. Knapp (*Chem. N.* **108**, 136 *C.-B.* **1913**, II, 1899). [Ueber die schützende Wrkg. von Ca-Verbb. s. S. 103.]

γ) *Wirkung von Eisenverbindungen.* — Daß den in Lsg. befindlichen $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen eine schützende Wrkg. zukommt, ist denkbar. F. Varrentrapp (*Mitt. Gewerbever. Herzogt. Braunschweig* **1864**, 27; *Dingl.* **175**, (1865) 286). Bleierne Röhren, die durch eiserne Hauptröhren verbunden sind, können durch Reduktion von pulverigem $Fe(OH)_3$ (Rost) nicht zerfressen werden, da letzteres in W. durch Pb nicht reduziert wird. Eisenrost, zusammen mit PbO und CO_2 oder SO_3, schützt sehr. Horsford. Nach H. v. Sicherer hat Medlock sich ein Verf. zur Reinigung des bleihaltigen W. durch Fe patentieren lassen. [Nach Wolffhügel.]

5. *Einfluß der Metalle.* — Wird ein blanker eiserner Nagel durch eine Bleiplatte getrieben, so bildet sich auf ihr in lufthaltigem W. viel weißer kristallinischer Stoff, und das W. beladet sich mit PbO. Der Nagel rostet nahe am Pb nicht und entfernter davon viel weniger als ein Nagel, der für sich in lufthaltiges W. gebracht wird. Ph. Yorke (*Phil. Mag.* [3] **5**, 82; *Pogg.* **33**, (1834) 110). — Um Blei gewundener Pt-Draht beschleunigt die Oxydation. Fischer (*Kastn. Arch.* **17**, (1829) 382). — Mit Sn gelötetes Pb wird sehr wenig, Pettenkofer (*Bayer. Ind. Gewerbebl.* **1864**, 682; *C.-B.* **1865**, 892), sehr schnell angegriffen. Otto (*Lehrb. Chem., Braunschweig*, 3. Aufl., II³, 312); Smith (*Pharm. J.* [2] **3**, 283; *C.-B.* **1861**, 943). Sowohl süßes wie das immer NH_3 enthaltende Meerwasser nimmt bei der Dest. aus einem Kühlgefäß von verzinntem Pb letzteres nur auf (Meerwasser am 1. Tage 31 mg Pb auf 1 l., am 3. Tage 26), wenn das Sn nicht rein ist. Bessnou (*Compt. rend.* **78**, (1874) 722); bei Wolffhügel. — Warmwasserleitungs-W. enthielt größere Mengen Pb, weil die Zylinder im Innern starke Bleiringe zur Erhöhung ihres Gew. trugen. Ein Zylinder verlor in 15 Jahren 1.4 kg Blei. Wynne (*Brit. Med. J.* **1911**, Nr. 2640; *Amtsarzt* **3**, (1911) 482; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) *Rep.*, 316). — 15 g schwere Bleistreifen in 33¹/₃ ccm Mineralwasser von Sétif (mit 0.100 g $CaCO_3$, 0.052 g $CaSO_4$, 0.110 g $MgSO_4$, Spuren Chloriden und 13 ccm CO_2 in 1 l) verloren nach 20 Tagen bei Luftzutritt allein 0.02 g, mit Fe-Draht umwickelt 0.04 g, in Berührung mit Cu-Schnitzeln 0.10 g. Malméjac (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 365; *J. B.* **1901**, 215). Vielfach beruht die Angreifbarkeit der Leitungsröhren auf dem Vorhandensein fremder Metalle (z. B. in den Hähnen), die zur B. einer galvanischen Kette führen. P. Carles (*J. Pharm. Chim.* [6] **12**, 517; *J. B.* **1900**, 197). Nach Verss., bei denen Pb in Berührung mit Zn, Sn, Kohle und Cu war, und bei denen jede chem. Einw. der gel. Metalle aufeinander ausgeschlossen wurde, scheint, mit Ausnahme von Pb-Zn, dem elektrischen Strom ein, wenn auch geringer, Einfluß zuzukommen, und zwar scheint der positive Strom, wenn er aus dem Pb in die Fl. übertritt, eine gewisse Schutzwrkg. auszuüben. Doch lassen sich die Verss. nicht restlos in diesem Sinne deuten. Scala. — Ueber den Angriff von Bleilegierungen durch W. s. bei den einzelnen.

6. *Einfluß organischer Stoffe.* — Wird das W. durch abs. A. ersetzt, so ist eine Oxydation nicht zu beobachten. In 10 % W. enthaltendem A. geht die Oxydation langsam, in 50 %ig. ebenso schnell wie in reinem W. vonstatten. M. Traube (*Ber.* **18**, (1885) 1877). Mazerationen von Torf erhöhen, Mazerationen von Grasblättern, Rettigblättern, Fischfleisch erniedrigen den Angriff des Pb, sowohl durch destilliertes W., als auch durch Salz-

Lsgg. [Zahlen im Original.] Růžička. Torfiger Boden schützt etwas. Carnelly u. Frew. Schwebende und gel. organische Stoffe schwächen die Einw., erstere, indem sie das Entweichen der Luft erleichtern, letztere, indem sie den O für sich beanspruchen und auf die Nitrate reduzierend wirken. Horsford. Sie erhöhen den Angriff, besonders die in Zers. begriffenen. Th. Graham, W. A. Miller, A. W. Hofmann; Noad (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 20; *J. B.* **1851**, 661). Es bildet sich NH_3 und NH_4NO_2, und letzteres greift das Pb stark an. H. Medlock (*Phil. Mag.* [4] **14**, (1857) 202; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 277). Wenn W., das reich an organischen Stoffen ist, Pb zerfrißt, so muß es durch deren Zers. reich an CO_2 geworden sein. Auch größere Mengen NH_4-Verbb., die sich bei Ggw. von Kloakenverunreinigungen bilden, können zur Zerstörung der Bleiröhren führen. M. Müller. Die sogen. grünen Gewächse und Mikroorganismen, die O entwickeln, verstärken trotzdem die Einw. des W. auf Pb nicht. Wässer, die gewisse organische Stoffe enthalten, bilden in Berührung mit Pb zunächst eine besondere Trübung, die sich dann als flockiger Nd. auf den Pb niederschlägt und ein loses, schützendes Häutchen bildet. Mooriges W. greift Pb selten heftiger als dest. W. an. W. aus Torfmooren besitzt zuweilen einen vermehrten Gehalt an Säure, auf den allerdings der Betrag an Pb, mit dem solche Wässer verunreinigt waren, nicht zurückgeführt werden kann. Weiche Wässer verlieren durch Behandlung mit Torf an Wirksamkeit auf Pb, harte gewinnen, wohl weil durch die Berührung mit Torf der Gehalt weicher Wässer an l. organischen Stoffen vermehrt und der Gehalt harter Wässer an l. Salzen vermindert wird. Wässer mit bleibender Härte werden allerdings durch diese Behandlung nicht wirksamer. Dest., Regen-, See- und hartes Quellwasser wirken nach der Behandlung mit Torf beträchtlich schwächer auf Pb als unbehandeltes dest. Wasser. Heap.

s) *Im Boden.* — Der Angriff des Pb im Boden durch die Wässer und durch seine Bestandteile ergibt sich aus den vorhergehenden Abschnitten. Elektrische Wrkgg. können dazutreten. S. a. die Zusammenstellung bei R. H. Gaines (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 766). — Bleierne Röhren und Kabel werden durch die vagabundierenden Ströme el. Bahnen angegriffen, wenn der Potentialunterschied zwischen Pb und Schiene größer als 0.2 Volt ist. Bei gleichem Potentialunterschiede wird Pb viel schwieriger als Fe abgenutzt. An der Pb-Elektrode, die einen größeren Uebergangswiderstand zum Boden als das Fe hat, treten Spuren von Nitrat und Carbonat auf; das Fe scheidet $Fe(OH)_3$ ab. Girousse (*Compt. rend.* **157**, (1913) 705). Der Angriff im Boden nimmt mit der Häufigkeit des Stromwechsels zwischen den Pb-Elektroden ab und wird praktisch Null, wenn die Periode nicht größer als einige Min. ist. B. Mc Collum u. G. H. Ahlborn (*J. Franklin Inst.* **182**, (1916) 108).

t) *Katalytische Wirkungen.* — Als Katalysator bei der Reduktion von NO durch H zu NH_3 ist das Pb am besten fein verteilt, frisch reduziert. B. B. Adhikary (*Chem. N.* **112**, (1915) 163). Chlorkalklsg. wird langsam katalytisch zers. Abnahme des Gehalts an wirksamem Cl in 1° Be. starker Lsg. (3.342 g bleichendes Cl in 1 l) nach 6 Std. 0.58 %, 24 Std. 2.45, 48 Std. 4.24, 8 Tagen 13.73. Baumwollfaser, die um Pb gewickelt ist, wird in Chlorkalklsg. wenig geschwächt. P. Weyrich (*Z. ges. Textilind.* **18**, (1915) 176, 319). Pb und seine Salze beschleunigen die Oxydation von $MnCl_2$ durch Luft. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 638). Bleipulver scheint die katalytische Wrkg. des damit gefällten Eiereiweißes auf H_2O_2 zu vermindern. S. Rebello-Alves u. A. Benedicenti (*Arch. Farmacol.* **24**, (1917) 150 *C.-B.* **1918**, II, 381).

Allgemeines über Legierungen und Verbindungen, teilweise einschließlich des Metalls.

I. Legierungsfähigkeit und -art. — Eigenschaften s. in den folgenden Abschnitten. Vgl. a. die einzelnen Legierungen. S. a. beim Metall unter C., h) [S. 80]. — Pb ist bemerkenswert durch seine Fähigkeit, feste Lsgg. mit Hg, Tl, Bi und In von beträchtlicher Konz. zu bilden. Die einfachsten Zustandsdiagramme kommen den Legierungen Pb-In, Pb-Tl und Pb-Hg zu. N. Kurnakoff u. S. Shemtschushny (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 64; *Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 149). Können Metalle feste Lsgg. eingehen, so tritt stets Diffusion ein und die B. von Verbb., wie bei Pb-Tl, wird erleichtert und beschleunigt. Mit steigender Temp. wächst die Diffusion schnell an. Schon bei Zimmertemp. kann bei Pb-Tl (Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit) Diffusion nachgewiesen werden. G. Masing (*Z. anorg. Chem.* 62, (1908) 265). Im geschm. Zustande sind teilweise mischbar, sodaß zwei Schichten von verschiedener Zus. übereinander lagern (ideale Legierungen), Zn und Pb (die untere Schicht mit 1.3 % Zn, die obere mit 1.57 % Pb), Al und Pb (0.07 % Al, bzw. 1.91 % Pb). In allen Verhältnissen mischbar (reale Legierungen) ist Pb mit Sb, Bi, Cd, Cu, Ag, Sn. Die idealen Legierungen mit drei Bestandteilen zerfallen theoretisch in drei Klassen, von denen jedoch nur zwei wirklich vorkommen. Werden die Bestandteile mit A, B und C bezeichnet, so hat man Legierungen mit 1, mit 2 und mit 3 unmischbaren Paaren. Letztere Legierungen kommen jedoch nicht vor.

Klasse	Mischbare Paare	Nicht mischbare Paare
1	AB	AC, BC
2	AB, AC	BC
3	AB, AC, BC	O

Klasse 1

A	B	C
Pb	Zn	Sn, Ag, Sb, Cu oder Cd
Pb	Al	Sn, Ag, Sb oder Cu

Klasse 2

A	B	C
Zn oder Al	Bi	Pb
Bi oder Pb	Al	Zn
Al	Bi oder Pb	Cd

C. R. A. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 1014; *J. B.* **1894**, 125). Ueber die Legierungsfähigkeit und -art des Pb im Vergleich zu anderen Elementen s. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 113; 55, (1907) 289). Der Zerfall der Legierungen (Pb-Zn, Pb-Al) in zwei Schichten ist nicht von einer merklichen Wärmetönung begleitet. Th. Rotarski u. S. F. Žemčužnyj (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 187). Gefrierpunktskurven der binären Legierungen Pb-Bi, Pb-Sn, Pb-Cd bei Kapp (*Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 754). — Legierungen lassen sich schon unter dem Schmp. an den vollkommen ebenen Berührungsflächen zweier übereinander stehender Zylinder bilden. W. Spring (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 74). [Näheres unter Pb und Sb, Pb und Bi, Pb und Zn, Pb und Sn.] Sie entstehen durch Reduktion der gemischten Chloride mit CaC_2. B. Neumann (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 1013). [S. a. in *ds. Handb.* V, **1**, 677.] Legierungen mit Ca, Sr, Ba oder Mg

oder allen diesen, ohne oder mit kleinen Mengen Cu und Al übertreffen Antimonblei. F. C. FRARY u. St. N. TEMPLE (*Am. P.* 1158671/5; *Met. Chem. Engng.* **14**, (1916) 102).

II. Physikalische Eigenschaften. A. *Mechanische Eigenschaften.* — Durch Pressen der Legierungen treten u. Mk. Gleitstreifen durch Verschiebung der Körner auf. J. A. EWING u. ROSENHAIN (*Trans. Roy. Soc.* [A] **193**, (1900) 353; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, II, 170). [S. a. *ds. Handb.* V, **1**, 678.] Die Härte des Pb steigt wenig durch kleine Zusätze von Bi und Sn, mehr durch solche von Sb, Cd, Ag und vor allem Mg. Sie wird in den Legierungen durch Glühen fast nicht geändert bei denen mit Bi, Sn und Ag, etwas vermindert bei denen mit 8 % Cd. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 161). [S. a. S. 61 unter c).] Pb erniedrigt die Härte und den Schmp. von Weißgußlagermetall etwas. R. FÖRG (*Internat. Z. Met.* **1916**, 68). — Adsorption aus Lösungen: Die Konz. einer stark verd. Bleilsg. (1:500000) wird gelegentlich schon durch die Wände einer Flasche kleiner, merklich, wenn diese mit ausgeglühtem Sand gefüllt ist; auch, wenn geschm. Paraffin unter Schütteln in ihr erkaltet (Lösen?). K. SCHERINGA (*Chem. Weekbl.* **8**, 11; *C.-B.* **1911**, I, 1340). Eine jede Bleisalz-Lsg. wird durch ein Papierfilter bereits verd. [auch G. D. ELSDON (*Pharm. J.* [4] **35**, (1912) 143)], durch mehrere ihres Pb-Gehaltes völlig beaubt. Auch ein Kaolinfilter hält das Pb aus seinen Salzlsgg. zurück. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, (1910) 241). Adsorption an Talk oder Bolus entfernt 15 mg Pb aus 1 l neutraler Lsg. vollständig. $CaCO_3$ ist nur geeignet, wenn die Fl. durch 0.1 n. NaOH alkal. gemacht wird. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **53**, (1916) 1739). Adsorbierende Wirkung von $PbSO_4$ und $PbCO_3$ auf andere (hauptsächlich organische) Stoffe: R. MARC (*Z. physik. Chem.* **81**, (1913) 641). $PbSO_4$ adsorbiert ThX aus seinen Lsgg. F. GLASER (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 1105). S. ferner unter PbS.

B. *Optische Eigenschaften.* a) *Spektrum.* α) *Flammenspektrum.* — Pb liefert beim Verbrennen in H zahlreiche und schöne Banden von Rot ab. J. MEUNIER (*Compt. rend.* **152**, (1911) 1760). Die Halogenide geben beim Verbrennen und Anzünden in H oder Leuchtgas ein schönes Bandenspektrum, das H. W. VOGEL (*Praktische Spektralanalyse, Berlin* **1889**, I, 238) als spektralanalytische Rk. sehr empfiehlt. $PbCl_2$ und PbO liefern es schon in der gewöhnlichen Bunsenflamme, H. KAYSER (*Handb. Spektroskopie, Leipzig* **1910**, V, 21); die bläulich gefärbt wird. Es erscheinen bei PbO [bei Pb, KAYSER] nach LECOQ DE BOISBAUDRAN zahlreiche Banden von kurzer Dauer von — 10 bis 90, noch besser nach MITSCHERLICH im Knallgas. Die hellste Seite der abschattierten Banden liegt nach Blau hin. Hauptbanden α + 18, β + 14, + 6.51, — 7. Das Spektrum des $PbCl_2$ erscheint im Chlorknallgas. VOGEL. Zeichnung eines besonderen $PbCl_2$-Bandenspektrums bei A. MITSCHERLICH (*Pogg.* **121**, (1864) 459). Nach A. HARNACK (*Vergleich. Unterss. über Spektren in den Sauerstoff-, Wasserstoff- und Chlor-Wasserstoff-Knallgasflammen, Dissert., Leipzig* **1911**; *Z. wiss. Phot.* **10**, (1912) 281) ist das Bandenspektrum, das in der Chlorknallgasflamme auftritt, ganz verschieden von dem sogen. Oxydspektrum; die Banden sind wahrscheinlich nach Violett abschattiert. Neben den Banden zeigt sich ein kontinuierliches Spektrum. Schon C. DIACON (*Ann. Chim. Phys.* [4] **6**, (1865) 5) und A. R. LEEDS (*Quart. J. Sc.* **8**, (1871) 59) vermuteten Unterschiede zwischen den Spektren, die in gewöhnlichen und in Chlorknallgasflammen auftreten. Zwischen 3600 und 5900 Å. sind die Banden, die $PbCl_2$ im Leuchtgas-O-Gebläse gibt, nach Rot abschattiert und unter der Lupe aus feinen Linien zusammengesetzt. Außerdem sind 4 Flammenlinien vorhanden; 4058 als stärkste und charakteristischste. Die drei Gesetze von DES-

LANDRES sind erfüllt. H. LAMPRECHT (*Das Bandenspektrum des Bleies, Dissert., Bonn* **1911**; *Z. wiss. Phot.* **10**, (1911) 16, 313). Abbildungen bei A. HAGENBACH u. H. KONEN (*Atlas der Emissionsspektra usw., Jena* **1905**); J. M. EDER u. C. VALENTA (*Atlas typischer Spektren, Wien* **1911**). Mit wachsender Temp. nimmt die Zahl der Linien und Banden (bei Verwendung von $Pb(NO_3)_2$), wie auch bei fast allen Metallen (nicht denen der Fe-Gruppe), und mit ihr die Hauptenergie des Spektrums nach dem Ultraviolett hin zu, und zwar ($\lambda = 2600$ bis 5000) von 11 Linien und 2 Banden in der Flamme des Bunsenbrenners auf 17 Linien und 5 Banden im Leuchtgas-Luft-Gebläse, auf 22 Linien und 16 Banden im Leuchtgas-O-Gebläse. Von den letzteren fehlen in der Bunsenflamme $\lambda = 2663.26$ (Stärke 4), 10 Linien von 2873.40 bis 3588.00 (von denen 3572.88 die größte Stärke 6 hat, während die übrigen 3 und 2 aufweisen), drei Banden 3955, 3986, 4029, zwei 4146 und 4229, eine 4318, zwei 4413 und 4456, sechs 4658 bis 4987. H. AUERBACH (*Spektrosk. Unterss. über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschied. Temp., Dissert., Berlin [Techn. Hochsch.]* **1907**, 24, 32). — Die charakteristischen indigblauen Linien verschwinden (wie auch im Bogen- und Funkenspektrum) mit der Verarmung der Substanz an Pb. Sichtbar bleibt 4058.0 (violett). A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907**, II, 279). [S. a. das Spektrum bei A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 214).] In der H-O-Flamme ist bei 0.1 mg Pb $\lambda = 4058$ letzte Linie; bei 1 mg treten 3682.9 und 3639.2 hinzu. W. N. HARTLEY u. H. W. MOSS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **87**, (1912) 38).

β) Bogenspektrum. — Der Flammenbogen (25 Amp., 60 Volt) zwischen einer oberen positiven Kohle, die die Pb-Verbb. in einer Vertiefung enthält, und einer untern reinen wird im Kern bläulichgrün gefärbt. Der Metallabsatz benetzt oder löst C nicht. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 369, 375). — Sehr viele schwächere im Funkenspektrum gef. Linien fehlen im Bogen, ebenso einige der stärksten, namentlich 4387 und 4245. KAYSER (**1912**, VI, 267). Es fehlen im Rot helle Linien und die Hauptlinie 6660.28, die von EDER u. VALENTA (*Wellenlängenmessungen*) im Funkenspektrum gemessen wurden. Dagegen sind im Rot dem Bogen und Funken gemeinsam 5609, 6002 und wahrscheinlich 6791·34. Bei reichlicher Belichtung treten auf (in Klammern die Stärke): 7229·30 (6), 6878·67 (1), 6791·34 (1), 6235·73 (3), 6169·66 (2), 6111·32 (2), 6060·07 (3), 6012·36 (3), 6002·20 (8), 5896·18 (2), 5692·36 (2), 5609·14 (1). Die Linie 5896 fällt mit der langwelligen Komponenten der Na-Doppellinie zusammen. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, (1910) 523). Vgl. die Linien-Beobachtungen bei H. KAYSER u. C. RUNGE (*Wied. Ann.* **52**, (1894) 97, 98); ROWLAND (*Astronomy a. Astrophysics* **12**, (1893) 321); R. THALÉN (*Nova Acta Upsal.* [3] 6, (1868)); HARTLEY u. ADENEY; LIVEING u. DEWAR; H. KAYSER u. C. RUNGE (*Ber. Berl. Akad.* **1893**; *Wied. Ann.* **52**, (1894) 93); KAYSER (VI, 267). Neue Messungen unter λ 3200: W. HUPPERS (*Z. wiss. Phot.* **13**, (1913) 46); von λ 2088 bis 7228: F. KLEIN (*Z. wiss. Phot.* **12**, (1913) 16). Verteilung und Eigenschaften der Funkenlinien im Bogenspektrum zwischen λ 2000 und 4000: H. KÖNEMANN (*Z. wiss. Phot.* **12**, (1913) 65). Außer den stärksten Linien des Spektrums im Leuchtgas-O-Gebläse weist das Bogenspektrum ausgeprägte Banden auf, die mit denen in der Flamme zusammenfallen. Die Spektren sind für Pb, $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2 gleich. Das Haloid beeinflußt ihre Struktur nicht. Vermehrte Zufuhr von O bewirkt eine Verstärkung der Banden. H. HERTENSTEIN (*Z. wiss. Phot.* **11**, 69, 119; *C.-B.* **1912**, II, 225). Die Wellenlängen zwischen λ 3500 und 4100 sind für gewöhnliches Pb und solches aus Joachimsthaler Pechblende gleich. TH. R. MERTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **91**, 198; *C.-B.* **1915**, I, 1197). — Vakuumbogenspektrum im äußersten Ultraviolett: J. C. MC LENNAN, D. S. AINSLIE u. D. S. FULLER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **95**, (1919) 316).

γ) Emissionsspektrum im elektrischen Ofen. — Die starke Bogenlinie 4058 erscheint fast immer infolge der Verunreinigung durch Kohle. Wird metallisches Pb verdampft, so ist sie stark; daneben treten 3640,

3684 auf; die letzte, verglichen mit 4058, viel schwächer als im Bogen. A. S. KING (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 377).

δ) *Funkenspektrum.* — Im roten, gelben und grünen Bezirke sind λ = 6660, 5609 und 4387 die hellsten Linien. Letztere fehlen, wie die meisten andern grünen, im Bogenspektrum. Es wurden beobachtet (in H-Atm.): 6793 (1), 6660·28 (10) 6380·14 (1), 6002·10 (1), 5895·71 (1), 5876·67 (2), 5857·67 (3), 5609·14 (15), 5545·02 (8) 5544·51 (1), 5372·70 (10), 5207·15 (1), 5201·70 (2), 5163·78 (1), 5043·14 (2), 5005·64 (1), 4802·1 (1), 4798·2 (1), 4760·98 (1), 4030·4 (1), 4571·72 (1), 4447·09 (1), 4400·98 (3), 4387·04 (20), 4272·64 (2). J. M. EDER u. C. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II a] **118**, (1909) 514, 1080). Von den andern Linien sind λ = 4387 und 4245 noch viel stärker. [Messungen im Original.] F. EXNER u. E. HASCHEK (*Wellenlängentabellen zu spektralanal. Unterss. auf Grund des ultravioletten Funkenspektrums der Elemente, Leipzig* **1902**). Vgl. a. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Denkschr. Wien. Akad.* **68**, (1899) 531); KAYSER. Pb gibt in der Leere bei schwachem Strom zuerst das Bogenspektrum und schwache Funkenlinien, bei stärkerem Strom auch sämtliche Funkenlinien in großer Helligkeit (Stromstärke 0.5 bis 2.0 Amp.). Trabanten besitzen λ = *6657.3 (s), *5608.2 (s), *5373.6, *4245.2, 4058.0 (ss). Einfach und scharf sind: *6041.2, 6002.1, *5875.0, *5547.2 (s), 5201.6, *5045.9, 5005.6 (s), *4387.3 (s), 4168.2 (s), 4062.3, 4019.7 (s). (Die mit * bezeichneten Linien sind Funkenlinien.) L. JANICKI (*Ann. Phys.* [4] **29**, (1909) 841, 848). Außer der verhältnismäßig starken Linie 4058 treten bei etwa 115 Volt (etwa 4.3 Amp.) und bei guter Lüftung der Amalgamlampe durch eine Ventilatorröhre auch die Linien 5190, 5005, 4168, 4062 und 4020 einigermaßen gut hervor. H. LUNELUND (*Ann. Phys.* [4] **34**, (1911) 526). Bei sehr kleinen Mengen Pb (0.000187 mg) (trockne Elektroden; ohne Selbstinduktion) bleiben am stärksten sichtbar die Linien 3740.1, 3572.9, 3683.6, 2802.1, 2639.7 und 2614.3. Letzte Linien sind 4045.2 und 4058.0. HARTLEY u. MOSS. — Schaltet man in den Stromkreis einer Kondensatorentladung eine Selbstinduktion ein, so ändert sich der Anblick des Funkenspektrums. Pb gibt Spektren (Bogenlinien), in H bei den kleinsten Stromstärken. P. JOYE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, 148; *C.-B.* **1910**, II, 1355). Die Einschaltung eines Kondensators wirkt fast entgegengesetzt wie die Oxydation der vorher blanken Bleielektroden im Induktionsfunken. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1152). Der Stromträger des Induktionsfunkens besteht (wie bei andern Metallen) aus Metalldämpfen, deren Atome elektrisch geladen sind. Die Bewegung des Dampfes nach dem Mittelpunkt des Funkens hin ist hauptsächlich durch die Wrkg. der Felder auf die geladenen Atome bedingt. S. R. MILNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 299; *C.-B.* **1909**, I, 976). — Im Spektrum gibt es (wie bei andern Metallen) eine Reihe von Linien, die in ganz gleicher Weise von einem starken Magnetfeld beeinflußt werden. Derartige Analogien und Uebereinstimmungen ergeben sich auch zwischen den Spektren von Au, Pb und Antimon. J. E. PURVIS (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **13**, 725; **14**, (1907) 217; *C.-B.* **1907**, I, 620; II, 1889). — Die Energie ist im Funkenspektrum schwankend verteilt. Sie wächst im Ultrarot mit abnehmender Wellenlänge. A. PFLÜGER (*Ann. Phys.* [4] **13**, (1904) 908). — Flüssigkeitsfunkenspektrum: H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* **15**, 165; *C.-B.* **1909**, I, 1459); H. FINGER (*Z. wiss. Phot.* **7**, (1909) 351).

ε) *Absorptionsspektrum.* — Pb läßt nach FARADAY (*Phil. Trans.* **1**, (1857) 145; *Phil. Mag.* [4] **14**, (1857) 512) braunes Licht durch, wird aber die Schicht gepreßt, blaues, nach A. W. WRIGHT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 49; **14**, (1877) 169) braunes oder olivengrünes. Der Dampf ist nach W. L. DUDLEY (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 185; *Chem. N.* **66**, (1892) 163) blau, absorbiert nach J. N. LOCKYER u. W. CH. ROBERTS (*Proc. Roy. Soc.* **23**, (1875) 344) beide Enden des Spektrums, bei höherer Temp. alles. H. KAYSER (*Handb. Spektroskopie, Leipzig* **1905**, III, 334). — $Pb(NO_3)_2$ besitzt gleich allen anorganischen Nitraten selektive Absorption im Ultraviolett. Die Absorption ist von dem Dissoziationsgrade unabhängig, wie durch Zusatz von gleichionigen nicht absorbierenden Salzen, ferner von A. und durch weitgehende Aenderung der Konz. gezeigt werden kann. Der NO_3-Komplex hat also die gleiche Absorption, ob er als Ion oder in der undissoziierten Molekel vorliegt. K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* **8**, 212; *C.-B.* **1910**, II, 187). Vgl. dazu die

Unterss. von W. N. Hartley (*J. Chem. Soc.* **101**, 820; *C.-B.* **1912**, II, 408) über die Absorptionsspektren des $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Die Kurve [Abbildung im Original] für den Anglesit ($PbSO_4$) ist die allgemeine der Sulfate mit harmonischen Banden bei $\mu = 4.55$ und 9.1 und dem charakteristischen Gebiete zwischen $\mu = 6$ und 7. W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* 2, (1906) 469). — Für $PbCl_2$: Lage der Absorption in $\mu\mu = 513$; Verschiebung der Absorption für 100° in $\mu\mu = 30$, in $^1/_{\mu\mu} \times 10^5 = 12$. T. Retschinsky (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 105).

ζ) *Verschiedenes.* — Beim Verdampfen von Pb (und andern Metallen) an der Anode des *Geißlerrohrs* erfüllt ein Bandenspektrum die ganze Strombahn. In allen Teilen sind die Bogenlinien gleichmäßig sichtbar. An der Kathode erscheinen Funkenlinien. B. Reissmann (*Z. wiss. Phot.* **13**, 269, 301; *C.-B.* **1914**, I, 1541); L. Janicki u. R. Seliger (*Ann. Phys.* [4] **44**, (1914) 1151). Angaben über das Auftreten eines besonderen Spektrums durch $PbCl_2$ in Geißlerröhren bei A. C. Jones (*Wied. Ann.* 62, (1893) 30) und C. Wiedemann (*Festschr. für Boltzmann, Leipzig* **1904**, 826), durch PbJ_2 bei Wiedemann. [S. a. bei Kayser.] — Ultrarotes *Emissionsspektrum* [über Einzelheiten der Methoden s. A. Bergmann (*Dissert., Jena* 1907; *Z. wiss. Phot.* **6**, (1908) 113, 145)] nach H. Lehmann (*Ann. Phys.* [4] **39**, (1912) 78) [im Vergleich mit den Angaben von H. M. Randall (*Ann. Phys.* [4] **33**, (1910) 730) und H. Becquerel (*Compt. rend.* **99**, (1884) 374)] [i = 1 = größte Stärke]:

Lehmann	Charakter	i	D	Randall	i	Becquerel
722.86	stark	1				
826.72	breit	3				
1 027.99		2	— 1.3	1 029.29	100	1 059.8 } sehr stark
1 048.98		2	— 1.2	1 050.13	150	1 087.0 } sehr stark
1 064.18	sehr unscharf	3	— 0.9	1 065.08	60	1 133.0 } sehr stark
				1 088.86	12	
1 096.17	unscharf	4	— 1.0	1 097.15	30	
1 254.7		2	— 1.7	1 256.38	40	1 221 } schwach
1 310.0		1	— 0.2	1 310.19	40	1 229 } schwach
1 351.0		2				
1 417.1	sehr unscharf	4				
1 485.3	unscharf	3	+ 10.9	1 474.44	30	
				1 531.56	30	

— Spektrum mit Hilfe der Sekundärstrahlen der *Röntgenstrahlen*: M. de Broglie (*Compt. rend.* 158, (1914) 1785). — *Zeeman-Effekt*: P. A. van der Harst (*Akad. Amst.* 28, (1919) 170).

b) *Andere optische Eigenschaften.* — Lichtbrechungsvermögen des Pb in den n. Lsgg. seiner Salze — 27 gegen 0 für Kalium. C. A. Valson (*Compt. rend.* **76**, (1873) 224). Einfluß von Bleisalzen auf das Drehungsvermögen der Zucker, mehrwertigen Alkohole und Oxysäuren: H. Grossmann (*Ber.* **38**, 1711; *Z. Ver. Zuckerind.* **1905**, 650, 941; *C.-B.* **1905**, I, 1592; II, 1237). Atomrefraktion und -dispersion von Pb^{IV} in den Bleitetraalkylen: G. Grüttner u. E. Krause (*Ann.* **415**, 338; *C.-B.* **1918**, II, 888). Eine ausgeprägte Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit des ultravioletten Fluoreszenzlichtes von der chemischen Natur der Verbb. existiert nicht. Doch scheint sich die Regel von E. Wiedemann u. G. C. Schmidt (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 205) zu bestätigen, wonach die Fluoreszenzfarbe wesentlich eine Funktion des betreffenden Metalles ist, und das Säureradikal nur die Stärke des Leuchtens beeinflußt. Die Pb-Verbb. wirken sämtlich photographisch ($PbSO_4$ ziemlich stark, PbJ_2 mäßig schwach, $PbFl_2$ schwach, die anderen sehr schwach oder spurenweise), obgleich ein sichtbares Leuchten oft nicht erkennbar ist. Durch Kathodenstrahlen erregte Fluoreszenz:

	Sichtbares Licht	Grenzen der Spektren in $\mu\mu$ Wellenlänge	Größte Stärke	Belichtungszeit
$PbSO_4$	blauviolett	480—280	390	8
$PbFl_2$	blau	{ 490—375 (—270?) }	428	10

P. Schuhknecht (*Unterss. über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen, Dissert., Leipzig* 1905; *Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 720). — Bei bleihaltigem CaS haben andere Zusätze großen Einfluß auf die Phosphoreszenzfarbe. Na-Zusätze geben gelblich-grüne, K-Zusätze (und Flußspat sowie auch die Chloride) blaugrüne Farbtöne. Li nimmt eine Mittelstellung ein. Die Stärke ist (bei Erregung mit Sonnenlicht) überall mittelmäßig. Das Blau ist immer von kurzer Dauer, und zwar auch dann, wenn es, wie bei Na- und Li-Zusatz, zusammen mit Grün vorhanden ist, was in diesem Falle Farbenwechsel mit Nachleuchten ergibt. Bei bleihaltigem SrS erscheinen alle Farben von Gelb bis zum äußersten Violett. Na-Zusätze geben die gelblichen Farbtöne. Von den K-Zusätzen liefert K_2SO_4 einen bläulichen Ton. K_2HPO_4 und Borat wirken jedoch wie Na-Zusätze und geben Gelblich. Zu großer Dauer kommt, bei geeignetem Zusatz (Na_2SO_4 + NaFl), nur das Gelb; das Blau klingt überall schneller ab, und das Violett tritt auch beim besten Zusatz (Li_3PO_4 + $CaFl_2$) nur als flüchtiger Schein hervor. Dem entspricht die Besonderheit einiger dieser Phosphore, die alle drei Farben in sich vereinigen, zweifachen Farbenwechsel im Nachleuchten zu zeigen. Nicht die Farbenmannigfaltigkeit wie diese Phosphore besitzt der Ba-Pb-Phosphor. Blau wird im Phosphoreszenzspektrum neben den anderen Farben allerdings gef., kommt aber durch keinen Zusatz zum Ueberwiegen. Bemerkenswert ist, wie bei den anderen Ba-Phosphoren, die Ungleichheit der Wrkg. verschiedener Salze desselben Metalles, die sich hier besonders in bezug auf die Stärke äußert. P. Lenard u. V. Klatt (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 231, 237, 242). [Näheres unter Pb und Ba, bzw. Sr, bzw. Ca.] — Ueber den photoelektrischen Effekt s. unter E². [S. 141].

C. *Thermische Eigenschaften.* — Atomdepression (Verhältnis des Unterschieds im Gefrierpunkt der Legierung und des reinen Lösungsmittels zu der Zahl der gel. Metallmoleküle auf 100 Mol. Lösungsmittel) nach C. T. Heycock u. F. H. Neville (*J. Chem. Soc.* **61**, 888; *J. B.* **1892**, 329):

Pb gel. in	Cd	Sn	Bi
Osmotischer Druck in Atm.	37.43	25.6	20.88
Ber. Gefrierpunktserniedrigung	4.5	3.0	2.08
Gef. Atomdepression	4.4	2.8	2.1

Ist Pb Lösungsmittel, so erhält man statt der ber. Mol.-Erniedrigung 6.50 nach Heycock u. Neville (*a. a. O.; Chem. N.* **62**, (1890) 280) folgende mittlere Erniedrigungen auf 1 At.:

Gel. Metall	Na	Mg	As	Sb	Bi
At. auf 100 At. Pb		1.5	0.38 bis 4.9	0.6 bis 4.7	0.23 bis 4.6
Atomare Erniedrigung	1.06?	4.56	5.33	3.9	3.02

Gel. Metall	Zn		Sn	Cu	Ag
At. auf 100 At. Pb	0.2 bis 1.2	0.4 bis 1.8	6.0 bis 9.0	0.1 bis 0.195	0.2 bis 1.4
Atomare Erniedrigung	4.43	1.8	1.6	6.15	6.45

Gel. Metall	Au	Hg	Pt	Pd
At. auf 100 At. Pb	0.33 bis 2.7	0.73 bis 6.7	0.15 bis 0.6	0.32 bis 1.8
Atomare Erniedrigung	6.45	3.31	6.42	6.45

D. *Magnetische Eigenschaften.* — Atomistischer Magnetisierungskoeffizient des Pb in den einfachen Verbb. $-10^{-6} \cdot \chi_A = 45.8$. P. Pascal (*Compt. rend.*

158, (1914) 1895). Magnetische Suszeptibilität für PbO, Pb_3O_4, PbO_2, $PbFl_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$,PbJ_2 bei St. Meyer (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245). — Der Diamagnetismus des Pb in den vierwertigen Salzen entspricht dem in den höhern organometallischen Verbb., der in den zweiwertigen dem in den Anfangsgliedern. In den organometallischen Reihen nimmt er mit wachsender Zahl der C-At. ab bis gegen einen Grenzwert, der annähernd gleich dem Diamagnetismus des reinen Pb ist. P. Pascal (*Compt. rend.* 159, (1914) 129).

E. *Elektrische Eigenschaften.* E[1]. *Elektrolyse.* a) *Ionenbewegung.* — Ueberführungszahl des Pb in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bei 25° 0.487. A. A. Noyes u. K. G. Falk (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1452, 1455); K. G. Falk (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1555). Wanderungsgeschwindigkeit des Pb-Ions 68.3 (ber. aus der Leitfähigkeit des $Pb(NO_3)_2$ in verd. Lsg.), A. A. Noyes u. E. H. Woodworth (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 156); 66.1 (ber. aus den Potentialen von Konz.-Ketten mit $PbCl_2$ und Elektroden aus Pb-Amalgam bzw. Hg-HgCl). H. Fr. Fernau (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 327). An den Pb-Amalgam-Elektroden treten wohl Störungen durch B. von PbO_2 auf. C. L. von Ende (*Über das Verhalten von Bleisalzen in Lsgg., Dissert., Göttingen* **1899**; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 157). Ionenbeweglichkeit von $^1/_2$ Pb bei 18° 61.5 bzw. 61.10, ber. aus $\lambda\infty$ bzw. aus dem Quadratwurzelgesetz; Temp.-Koeffizienten α 0.0244, β 0.000114. F. Kohlrausch (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1026; *Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 511); mit E. Grüneisen (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1215).

b) *Leitfähigkeit.* — [Die einzelnen Werte siehe unter jeder Verb.] — Für PbO,xH_2O von verschiedenen Darstt. in gesättigter Lsg. konnten keine konstanten Werte gef. werden. [Vgl. weiter unten bei Bleibromat und -jodat.] Drei Präparate (durch Fällen einer h. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit überschüssigem Barytwasser) ergaben nach mehrtägigem Auswässern mit Leitfähigkeitswasser bei 19.96° die Werte 25.5, 29.94 und 19.7. Ein Präparat ($4PbO,5H_2O$) (Fällen einer h. $Pb(NO_3)_2$-Lsg.) zeigte 41.87, ein anderes (Fällen von $Pb(NO_3)_2$ mit Barytwasser bei Zimmertemp.) 67.9 und 62.7, ein drittes (ebenso aus Bleiacetat) (von der Formel $5PbO,3H_2O$) 30.68. Die an den drei ersteren (kristallinischen) Prodd. beobachteten Unterschiede sind auf einen verschiedenen Verteilungszustand zurückzuführen. Die letzteren Präparate sind jedenfalls alle unbeständig gegenüber dem kristallinischen Oxyd. W. Böttger (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 580). Peroxyde leiten besser als Oxyde. Gepreßtes Pulver von PbO_2 (D. 8.4, massives hat etwa 9) hat den Widerstand 2.3 Ohm auf 1 m und qmm. Temperaturkoeffizient +0.00065. Fr. Streintz (*Ann. Phys.* [4] 9, 854; *Ber. Wien. Akad.* **111**, 345; *Physikal. Z.* 4, 106; *J. B.* **1902**, 134). Der spez. Widerstand bei dem höchsten Druck ist 13- bis 16 mal größer, nämlich 29.9 und 37 $\times 10^5$ c-g-sec-Einheiten, also 29.9 und 37 Ohm für einen Draht von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt, wenn massive Zylinder aus elektrolytisch dargestelltem Peroxyd mit einer Schraube zwischen zwei starken, mit Pb überzogenen Cu-Platten zusammengepreßt werden. P. Ferchland (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 670). Die Zahlen sind zu hoch. Widerstandsmessungen mit derartigen massiven Zylindern müssen zu hohe Werte liefern, da der Druck einer Schraube sich ganz ungleichmäßig auf das Innere verteilt, sodaß schon bei mäßigen Drucken sichtbare Sprünge entstehen. Ferner ist es erforderlich, die an der Grenze zwischen Metall und PbO_2 auftretenden Uebergangswiderstände zu beseitigen, was dadurch geschehen kann, daß man an Stelle zweier Elektroden deren 4 benutzt. Fr. Streintz (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 414). Der spez. Widerstand von PbO_2 beträgt 5.59, der von PbO_2,H_2O 6.78 c-g-s-Einheiten. Shields (*Chem. N.* **65**, (1892) 87). Die Werte sind zu hoch und im Vergleich zueinander unsicher. Ferchland. — $Pb(NO_3)_2$ zeigt, wie $PbCl_2$, ein zu hohes Leitvermögen. E. Franke (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 471). Ein Grund für diese Abweichungen ist die höhere Wertigkeit des Kations. Wershoven (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 521). Auch die Zahlen, die G. Jäger (*Ber. Wien. Akad.* [II] **96**, (1887) 317) für $Pb(NO_3)_2$ und andere Metallsalze gibt, scheinen zum Teil weit von der Wahrheit abzuweichen. W. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 102). Die Zunahme der mol. Leitfähigkeit von 0.2 n. bis 0.004 n. $Pb(NO_3)_2$ in 0.1 n. HNO_3 beträgt 33 %. Sie ist bei ähnlichen Salz-Lsgg. (z. B. $AgNO_3$, $HgNO_3$), wenn diese in gleichem Grade verdünnt

werden, annähernd die gleiche. A. OGG (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 298). — Beim Bleiglanz ändert sich der Widerstand mit der Richtung, Dauer und Stärke des hindurchgehenden Stromes, F. BRAUN (*Wied. Ann.* 1, (1877) 95), J. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 50), nicht. DUFET (*Compt. rend.* 81, (1875) 628). Beim Abkühlen auf —180° nimmt der Widerstand des PbS stetig ab bis auf ein Viertel seines Wertes bei 20°. Ein Minimum des Widerstandes läßt sich oberhalb —180° nicht konstatieren. E. VAN AUBEL (*Compt. rend.* 135, (1902) 734; *Z. physik. Chem.* 49, (1904) 241). — Für $PbSO_4$ werden im Gegensatz zu $Pb(NO_3)_2$ normale Zahlen gefunden. F. KOHLRAUSCH u. F. ROSE (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 231). — Dagegen ändert sich bei $PbBr_2$ die Leitfähigkeit stark. PbJ_2 zeigt normale, BÖTTGER (*a. a. O.*, 574, 576); ebenso $PbFl_2$. F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44. (1903) 213). Die Leitfähigkeit von $PbCl_2$ (gemessen in übersättigter Lsg.) ist ungewöhnlich hoch. Sie steigt von 103.9 (bei v = 64) auf 133.1 (bei v = 1024). Dies dürfte von B. basischer Pb-Salze herrühren. FRANKE. Die abnormen Zahlen sind auf Hydrolyse zurückzuführen, FERNAU; wohl nicht ausschließlich. VON ENDE. Bleibromat zeigt, wie das Hydroxyd, große Abweichung bei verschiedener Darst. Bleijodat gibt größere Unterschiede für die einzelnen Präparate und eine eigentümliche Abnahme beim Aufbewahren unter W. Ob dies auf einer langsamen chemischen Umsetzung mit dem W. beruht, oder auf eine Veränderung des Verteilungszustandes zurückzuführen ist, oder mit der Entfernung l. Verunreinigungen zusammenhängt, bleibt vorläufig unentschieden. BÖTTGER. — Beim $PbCO_3$ ist die Abnahme der Leitfähigkeit bei aufeinander folgenden Aufgüssen derselben Reihe wohl zum großen Teil auf den wechselnden Gehalt des CO_2 im W. zurückzuführen. Die Löslichkeit nimmt mit dem Gehalt von W. an CO_2 zu. Das ist jedenfalls der Grund dafür, daß F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1908) 238) für 18° wesentlich höhere und sehr stark, nämlich zwischen 1.8 und 3×10^{-6} schwankende Werte erhielt. BÖTTGER (*a. a. O.*, 586). — Bleiacetat setzt bei der Verd. 32 genau wie Anilinacetat mit einer abnorm kleinen Leitfähigkeit ein, sicher infolge hydrolytischer Spaltung. H. LEY (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 239). — Bleioxalat zeigt bei verschiedenen Prodd. denselben Wert. BÖTTGER. — Beim Bleirhodanid (gef. Mittelwert 2640) nimmt die Leitfähigkeit nach Unterbrechen des Rührens (um etwa 0.2 %) ab, wahrscheinlich infolge Adsorption der durch Hydrolyse entstandenen Säure durch das Platin. BÖTTGER.

c) *Ueberspannung und Zersetzungsspannung in Lösungen.* — Vgl. a. unter d). Zersetzungsspannungen in Schmelzen s. unter e, δ). — Ueberspannung des H 0.641 Volt an blankem Pb, 0.631 an geätztem, 0.628 an elektrolytisch schwammigem, 0.54 an amalgamiertem. W. A. CASPARI (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 931). Vgl. W. LÖB u. R. W. MOORE (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 421); T. ERICSON-AURÉN u. W. PALMAER (*Z. physik. Chem.* 45, (1903) 194); J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 197). Im großen und ganzen bewirken Zunahme der Stromdichte und der Zeit zunächst ein Wachsen, dann ein Abnehmen der kathodischen Ueberspannung. E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* 105, (1914) 2419). Diese hat in verd. H_2SO_4 an poliertem und rauhem Pb für 0.1 Amp./qcm und 12° den Höchstwert 1.30 bis 1.31 Volt. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 712; *Z. Elektrochem.* 12, (1906) 118); J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 373). Die kathodische Ueberspannung ist sehr hoch, z. B. 0.75 Volt in n. H_2SO_4 bei 15° mit 4 Milliamp./qcm an Elektrolyt-Pb (als Stab), bis zu 0.8 Volt, wenn eine elektrolytisch oxydierte Oberfläche reduziert wird, fällt aber stark mit der Zeit und mit der Stromdichte, sodaß der höchste Mittelwert dann 0.47 Volt bei 10 Milliamp. beträgt, während 200 Milliamp. 0.39 Volt und 2000 : 0.28 geben. Dagegen steigen in n. NaOH die Ueberspannungen von 0.57 Volt bei 2 bis 20 Milliamp. auf 0.65 Volt bei 1200 Milliamp. und die nach Behandlung mit hoher

Stromdichte erhaltenen Mittelwerte von 0.58 Volt bei 2 Milliamp. auf 0.69 bei 50 bis 200 (worauf sie wieder fallen). Die kleinste Verunreinigung des Pb setzt die Ueberspannung so stark herab, daß sie für elektrolytische Reduktionen nutzlos wird. Heftiges Rühren an der Kathode kann im sauren Elektrolyten die Ueberspannung um 0.2 Volt erniedrigen. Die anodische Ueberspannung steigt in n. H_2SO_4 von 0.80 Volt bei 2 Milliamp./qcm auf 1.01 Volt bei 400, nach Behandlung mit hoher Stromdichte in den Mittelwerten von 0.91 Volt bei 2 Milliamp. auf 1.06 bei 200 und 400 (worauf sie in beiden Fällen langsam abnimmt). In n. NaOH wird entsprechend ein Steigen von 0.60 auf 0.86 Volt bei 2 bis 400 Milliamp. und in den Mittelwerten von 0.86 auf 0.96 bei 2 bis 20 und 50 Milliamp. gef. E. Newbery (*J. Chem. Soc.* **109**, (1916) 1053, 1057, 1060, 1067, 1069). — Zersetzungsspannung (in Volt) für n.-Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ 1.52, Le Blanc (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 299); 1.96 Volt. H. Jahn (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 385). Haftintensität des Pb-Ions +0.17 Volt. Zersetzungsspannung für $^1/_2PbSO_4$ 4.70, $^1/_2Pb(OH)_2$ 1.10, $^1/_2PbS$ 0.40, $^1/_2PbFl_2$ 2.27, $^1/_2PbCl_2$ 1.80, $^1/_2PbBr_2$ 1.40, $^1/_2PbJ_2$ 0.86. G. Bodländer (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 57, 67, 66, 64, 63, 61, 58, 62). Die Zersetzungsspannung PbO enthaltender NaOH-Lsg. beträgt in abs. Werte als Einzelpotential 0.890 Volt; sie fällt mit steigender Temp. ab. Die zur Abscheidung von PbO und O erforderliche Spannung ist an einer mit PbO_2 überzogenen Platinspitze abs. im Mittel 1.084 Volt, d. h. ist derjenigen Spannung gleich, die zur Entladung der übrigen Sauerstoffsäureanionen an einer Pt-Anode nötig ist. Wahrscheinlich wird erst bei 0.890 Volt PbO_2 gebildet, und der Strom, der zwischen 0.551 und 0.890 Volt hindurchfließt, ist als ein Reststrom zu betrachten, der durch Okklusion von O durch die PbO_2-Anode zustande kommt. Die Polarisationsspannung von PbO_2/PbO-haltiger NaOH gegen Pb/$Pb(NO_3)_2$ beträgt in abs. Werte 0.591 Volt. Die EMK. dieser Kombination liegt also um 0.3 Volt tiefer als die Spannung, bei der PbO_2 gebildet wird. Demnach ist die B. von PbO_2 und die Rückbildung von $Pb^{\cdot\cdot}$ hieraus kein umkehrbarer Vorgang. [S. a. unter f, α).] K. Elbs u. J. Forssell (*Z. Elektrochem.* 8, 760; *J. B.* **1902**, 653). — Es erscheint Metall an der Kathode (Pt-Schale gegenüber Scheibenanode in 1 cm Entfernung, wie bei der Analyse) aus den 60° w. Lsgg. von 0.1 g Pb bei Ggw. von 0.75 g H_3PO_4 in 130 ccm bei 2.2 Volt; von 1.9 g H_3PO_4 und 4.5 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 150 ccm bei 2.85 Volt; von fast gesättigter $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. in 175 ccm bei 1.55 Volt; von 7.5 g krist. Weinsäure und 35 ccm NH_3 (D. 0.92) in 170 ccm bei 1.3 Volt; von 5 g $KNaH_4C_4O_6$, $4H_2O$ und 25 ccm NaOH (D.^{20} 1.28) in 150 ccm (bei 20°) bei 2.0 Volt. Die Pb-Ndd. sind gleich gut. J. E. Root (*J. Phys. Chem.* 7, 428; *Jahrb. Elektrochem.* **1903**, 481). Vgl. a. W. D. Bancroft (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **3**, (1903) 86). Die Menge der H_3PO_4 muß, um das Pb völlig in Lsg. zu halten, verdoppelt werden. H. W. Gillett (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 338).

d) *Polarisation.* — Die Polarisation für $Pb(NO_3)_2$ läßt sich wegen der B. von PbO_2 an der Anode nicht unmittelbar ermitteln. Sie läßt sich aber aus der EMK. ber., da aus thermodynamischen Gründen der Unterschied in den Polarisationen zweier dasselbe Anion enthaltenden Salze gleich der EMK. der aus den betreffenden Metallen und Lsgg. zusammengestellten konstanten Elemente sein muß. So ber. ist die Polarisation für $Pb(NO_3)_2$ bei 0° 2.03, 20° 1.96, 40° 1.89; Temperaturkoeffizient —0.0035. Wärmeverlust während der Zers. eines Mol.-Gewichts des Salzes bei 20° 89.15; an der Kathode lokalisierte Wärmetönung bei 20° —2.43, an der Anode +23.51. H. Jahn (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 400, 402; vgl. **16**, (1895) 52). Vgl. H. Jahn (*Wied. Ann.* 28, 498; *J. B.* **1886**, 271). — Die Polarisation des PbJ_2 wächst in höchst unregelmäßiger Weise mit zunehmender Stromdichte. Ihr Höchstwert, wenn überhaupt ein solcher vorhanden ist, scheint außerordentlich hoch zu liegen. Es handelt sich hier wohl um ähnliche Vorgänge wie bei der O-Polarisation des Al. Offenbar bildet sich um die Anode eine schlecht leitende Schicht von Joddämpfen, und die Ladung durch den polarisierenden Strom erfolgt kondensatorisch. Im geschm. PbJ_2 dagegen lösen sich die Joddämpfe auf, soweit sie nicht in der Kohle absorbiert werden, und der Mechanismus des Vorganges nähert sich dem der Vorgänge in den wss. Lsgg. Die Polarisation

hängt offenbar ab von der Konz. der Jodionen im Elektrolyten und in der Elektrode. Polarisation von PbJ_2 (zwischen Kohlenelektroden) bei 405°:

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		5	16	24	33	36	58	60	86
Polarisation in Volt	beobachtet	0.327	0.446	0.479	0.510	0.523	0.561	0.569	0.619
	berechnet	0.326	0.441	0.480	0.513	0.522	0.569	0.571	0.609

Die berechneten Werte nach der Wiedeburg'schen Formel $p = \frac{P\,i}{i + K}$, worin P das Maximum der Polarisation, K eine Konstante bezeichnet. Bei 406°:

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		15	60	69	101	111	132	150	270
Polarisation in Volt	beobachtet	0.445	0.544	0.554	0.583	0.590	0.606	0.616	0.659
	berechnet	0.392	0.571	0.585	0.612	0.617	0.626	0.632	0.652

Bei 405° bis 406° gilt die Formel: $p_1 = p_0 + \gamma \log i\,w$. p_1 bedeutet die der Stromstärke i entsprechende Polarisation, w den Widerstand der zu polarisierenden Zelle, i w das der Stromstärke i entsprechende Potentialgefälle zwischen den Elektroden, p_0 den von der herrschenden Stromstärke unabhängigen Teil der Polarisation und γ eine Konstante. Die Gleichung läßt sich auch in die Form bringen: $p_1 = p_0 + \gamma \log w + \gamma \log i$ oder $p_1 = a + \gamma \log i$, wenn unter a die von der Stromstärke unabhängigen Glieder zusammengefaßt werden. Bei 380°, also knapp unterhalb des Schmp., gilt weder die logarithmische Formel, wie bei den höheren, noch erfolgt die Ladung kondensatorisch, wie bei tieferen Tempp., sondern die Werte der Polarisation nähern sich anfangs schnell, dann langsamer einem höchsten:

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)	5	9	27	45	65	83	120
Polarisation in Volt beobachtet	0.707	0.716	0.756	0.763	0.765	0.769	0.775

Der Höchstwert der Polarisation ber. sich nach der Wiedeburgschen Formel zu 0.779 Volt. Bei 385°, dem Schmp., steigt die Polarisation mit der Stromstärke wieder nach der logarithmischen Formel:

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		8	24	53	105	135
Polarisation in Volt	beobachtet	0.718	0.739	0.751	0.760	0.760
	berechnet	0.720	0.736	0.748	0.754	0.762

A. Gockel (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 544). Bei 495° ist die Polarisation 0.638 Volt. V. Czepinski (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 257). — Bei $PbBr_2$ treten bei tieferen Tempp. Schwankungen der Polarisations-Werte im Betrage von 0.1 Volt auf. Im allgemeinen steigt die Polarisation ziemlich schnell mit wachsender Stromdichte an. Der größte zwischen 350° und 450° beobachtete Wert ist 1.2 Volt. Mit steigender Temp. nimmt die Polarisation schnell ab. Bei 364° (Elektroden Kohlenstäbe):

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		5	10	21	40	54	70
Polarisation in Volt	beobachtet	0.589	0.612	0.711	0.886	0.926	1.001
	berechnet	0.505	0.628	0.759	0.873	0.926	0.974

Die beobachteten Werte steigen also anfangs langsamer, dann schneller an, als es der Formel entspricht. Bei 478° (Kathode: Stahldraht, der in geschmolzenes reines Pb eintaucht; Anode: Kohlenstab):

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		4	11	18	40	60	72	87
Polarisation in Volt	beobachtet	0.273	0.328	0.340	0.375	0.361	0.371	0.387
	berechnet	0.307	0.329	0.339	0.358	0.367	0.372	0.386

— $PbCl_2$. Bei 420° (Elektroden Platinbleche von $1^1/_2$ qcm Oberfläche):

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		0.5	1.6	2.4	4.7	6.4	7.4	8.7
Polarisation in Volt	beobachtet	0.607	0.696	0.718	0.750	0.773	0.775	0.784
	berechnet	0.615	0.685	0.709	0.749	0.768	0.777	0.787

Bei 433° (Elektroden wie vor):

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		15	21	35	50	90
Polarisation in Volt	beobachtet	0.775	0.794	0.808	0.824	0.867
	berechnet	0.773	0.790	0.813	0.822	0.859

Bei 436° (Elektroden platiniert):

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		5	35	95	135	165	250
Polarisation in Volt	beobachtet	0.250 (zu niedrig)	0.586	0.631	0.644	0.689	0.750
	berechnet	0.282 (extrapoliert)	0.568	0.640	0.662	0.679	0.710

Nach der logarithmischen Formel extrapolierte Werte:

Mittlere Stromstärke (Milliamp.)		50	90	100	500	1000	1500	2000	2500
Polarisation in Volt	beobachtet	0.824	0.867						
	berechnet	0.822	0.859	0.866	0.946	0.978	0.998	1.012	1.016

Ein Höchstwert wird also praktisch erst erreicht werden können bei Stromdichten (1½ Amp./qcm), bei denen auf jeden Fall schon längst Glüherscheinungen eintreten würden. GOCKEL.

e) *Elektrolyt.* — [S. a. S. 25.] — α) *Chemische Beschaffenheit.* α¹) *Neutrale Lösungen.* — Bleinitrit-Lsg. gibt an der Kathode einen graulichen Nd. (Pb_3O_2?), der bald in ein Gemenge von PbO und Pb übergeht. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 216). — Bleinitrat in neutraler Lsg. liefert bei der Elektrolyse an der Kathode Pb-Blätter, die bei längerem Stromdurchgange teilweise kupferfarben [vgl. S. 57] werden, WÖHLER (*Ann. Ergänz.* **2**, (1862) 135); gleichzeitig Pb an der Kathode und PbO_2 an der Anode, ersteres allein bei Ggw. leicht oxydierbarer Stoffe. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 15 [I]). [Vgl. a. die ältere Arbeit, *Dingl.* **178**, (1865).] Das Verhältnis Metall : Peroxyd ist allgemein abhängig von der Konz. der Lsg., der Stromstärke, der Temp. und dem Säuregehalt des Elektrolyten. In der Wärme bildet sich weniger Peroxyd als bei gewöhnlicher Temp., in alkal. Lsg. wenig oder keins. SCHUCHT (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 486). In sehr verd. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ verarmt im Kathodenraum der Elektrolyt sehr bald an $Pb^{..}$-Ionen; es entwickelt sich H; der Blei-Nd. wird schwammig, und man erkennt weiße Flocken und Fäden von basischem Nitrat. Mit wachsender Konz. der Lsg. wird das elektrolytisch abgeschiedene Pb immer dichter. Einen Teil des $Pb(NO_3)_2$ kann man dabei durch $NaNO_3$ ersetzen. Zusatz von basischem Salz [über basische Salze im Elektrolyten s. unter α³)] zum Elektrolyten erhöht bedeutend die Bleischwammbildung. Daher müssen zur Erzeugung eines zusammenhängenden Blei-Nd. Säure oder andere Stoffe, die die basischen Salze zu lösen vermögen, zugegen sein. L. GLASER (*Z. Elektrochem.* **7**, 365, 381; *J. B.* **1900**, 467). Bleischwamm entsteht auch bei Ggw. von freien Säuren. A. G. BETTS (*Bleiraffination durch Elektrolyse*, übersetzt von V. ENGELHARDT, Halle **1910**, 9 [I]). Der Pb-Nd. aus einer Lsg. von 40% $Pb(NO_3)_2$ und 10% $NaNO_3$ wird auf den Flächen der Kathode ziemlich glatt, an den Rändern kristallinisch. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **24**, (1913) 328). Zusätze wurden besonders für analytische Zwecke vorgeschlagen. So löst z. B. CH. MARIE (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, 563; *Compt. rend.* **130**, 1032; *J. B.* **1900**, 469) bei der Analyse von Bleiglas, das mit HFl und wenig H_2SO_4 aufgeschlossen wird, das gebildete $PbSO_4$ in HNO_3 unter Zusatz von NH_4NO_3 und elektrolysiert die Lsg. bei 60° bis 70°. Ebenso wird $PbCrO_4$ analysiert. Ist Werkblei Anode, so setzt GLASER dem $Pb(NO_3)_2$-Elektrolyten $PbCl_2$ zu, sodaß aus der Anode zunächst Ag als $AgNO_3$ gel., dieses mit $PbCl_2$ zu AgCl umgesetzt wird, und das letztere endlich durch Elektrolyse in einen die Kathode bedeckenden schwarzen Schlamm übergeht, der von der Kathode abfällt. Auf der Kathode scheidet sich Ag-freies, zusammenhängendes Pb aus. H. SENN (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 235) führt in den Elektrolyten (132.5 g $Pb(NO_3)_2$ oder 82.84 g Pb in 1 l) je nach Stromstärke und Versuchsdauer auf 1 l 0.04 g bis 0.2 g Gelatine [vgl. a. S. 46] ein. Das so aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. von mittlerer Konz. abgeschiedene Pb ist stets als zusammenhängendes Blech von der Kathode ablösbar. Es ist aber spröde, zerbröckelt leicht und zeigt in keiner Weise die sonst dem Pb eigentümliche leichte Biegsamkeit. SENN. 20%ige $Pb(NO_3)_2$- oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., in der 1 bis 5% *Süßholzwurzel* oder besser -Auszug aufgerührt gehalten wird, liefert mit 0.5 Amp./qdm an reinen Kathodenflächen außerordentlich gute, fest haftende Bleiabscheidungen. Nach einigen Stunden muß der Zusatz erneuert werden. Diese Erneuerung ist seltener nötig, und es geht weniger organische Substanz in den Nd., wenn sich die Kathode dreht. In diesem Fall (bis 2000 Umdrehungen in 1 Min.) kann auch die Stromdichte auf das Neunzigfache erhöht werden, während an

fest stehenden Kathoden schon bei 2 Amp./qdm der Ueberzug nicht mehr haftet und rauh und dunkel wird. S. A. TUCKER u. E. G. THOMSSEN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 15, (1909) 477; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 273). — Damit nach einiger Zeit an der Kathode sich nicht Stickstoffoxyde bilden, wird der Elektrolyt durch Zusatz von PbO oder $PbCO_3$ neutral gehalten. Anoden starke Eisendrahtnetze, Kathoden mit Bleirohr überzogene Eisenstäbe. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 140317, 9. 9. 1902; *C.-B.* 1903, I, 857). — Eine gesättigte Lsg. mit 6 % Bleichlorid und 30 % KCl, die auch mit HCl sauer gehalten werden kann, liefert durch 0.2 Amp./qdm schwarzes Schwammblei, während sich bald H entwickelt. Es bildet sich unterchlorige Säure und an der Anode $PbCl_2$, durch das die Spannung von 1.7 bis 1.8 Volt langsam ansteigt. Bessere Abscheidungen erfolgen bei $PbCl_2$ als Bodenkörper, geringer Stromdichte und starkem Rühren der durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenfl. Bei Ersatz des KCl durch NaCl erhält man an der Anode bei 0.2 Amp. und 1.8 Volt auch PbO_2. Der Nd. haftet fester; doch ist auch hier das Lösen der Anode nicht bedeutend. GLASER (381). Der Nd. aus einer Lsg. von 5 % $PbCl_2$ und 30 % NaCl haftet nicht fest. MATHERS. — Bleiborofluorid- und silicofluorid-Lsgg. (300 g Pb in 1 l), die auch sauer [vgl. a. unter β) und auf S. 46] sein können, liefern leicht dichtes glänzendes Blei, wobei mit Bleianode eine Spannung von 1.3 Volt geeignet ist. Zum gleichzeitigen Niederschlagen von Pb und PbO_2 verwendet man unangreifbare Elektroden (aus Kohle; die Kathode mit glatter, die Anode mit zackiger Oberfläche) und 3.3 Volt. Außer bei Zimmertemp. sind die Ndd. auch bei -2^0 und $+40^0$ gut. G. LEUCHS (*D. R.-P.* 38193, 13. 5. 1886). — Man elektrolysiert h. (60° bis 70°) wss. $Pb(CN)_2$-Lsg., vorteilhaft unter Zusatz von $KNaH_4C_4O_6$ und Einhängen von festem $Pb(CN)_2$. J. HAAS jr. (***Metal Ind.*** **17, (1919) 12).**

Alkalikarbonat-Lsg., die ein das Anoden-Pb lösendes Salz enthält, gibt bei der Elektrolyse Bleiweiß. [Näheres unter Pb und C.] — Acetat-Lsgg.: [Technische Verff. auf S. 45.] Wird aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. ein Teil des Pb durch Zn gefällt und dann elektrolysiert (Anode oben, Kathode unten), so schlägt sich zunächst schaumartiges Pb nieder, das bald in fein verteiltes faseriges übergeht. CLARK (*Am. P.* 598313 (1898)); bei F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 23, (1913) 172). Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. können PbO_2-Schichten mit verschiedenen Farbtönen abgeschieden werden. BECQUEREL (*Compt. rend.* 18, (1844) 197). [S. a. unter Pb und O.] Aus einer Lsg. mit 55 % $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 20 % $KC_2H_3O_2$ scheiden sich auf der Kathode flockige, glitzernde, leichte Blätter ab. Die Lsg. aus 10 g $PbSO_4$, 50 g $(NH_4)C_2H_3O_2$ und 100 ccm W. ist nicht klar. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 24, (1913) 320, 328). $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit Süßholz-Auszug verhält sich wie $Pb(NO_3)_2$-Lsg. [s. oben], TUCKER u. THOMSSEN; die mit Eugenol liefert keine guten Abscheidungen an der Kathode [s. dagegen die $Pb(ClO_3)_2$-Bäder]. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 31, (1917) 271). Bei mittlerer Stromdichte (1 Amp./qdm, Stromstärke 0.76 Amp.) ohne Gelatinezusatz zum Elektrolyten (151.7 g Bleiacetat oder 82.84 g Blei in 1 l) wachsen sofort bei Beginn der Elektrolyse von den Rändern und Flächen der Kathode aus kleine Aeste, die sich verzweigen und bald abfallen. Bei einem Gelatinezusatz von 0.1 g zu 1 l (Dauer der Elektrolyse 35 Minuten) treten die gleichen Erscheinungen auf. Außerdem haftet das zuerst abgeschiedene Pb lose auf der Eisenkathode in Form einzelner nicht zusammenhängender Schuppen. 0.2 g Zusatz scheint die B. der Wucherungen etwas zu beschränken, ruft aber sonst keine Aenderung hervor. 0.3 g Gelatine gibt einen dichten, aus feinen Blättchen bestehenden Ueberzug, der aber in sich noch nicht zusammenhängt. Bei 2 g Gelatine bilden die auftretenden Auswachsungen ganz feine, bärtige Fäden. Das Pb ist weniger schuppig, sondern mehr zusammenhängend und dicht. Bei 4 g Gelatine in 1 l wird ein einigermaßen zusammenhängender Nd. erhalten, der ziemlich glatt, aber ganz spröde ist. Mit 8 g Gelatine wird eine Verbesserung der Pb-Abscheidung nicht erzielt. H. SENN (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 235). Mit $PbCl_2$ gesättigte $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. ist, wie die entsprechende $Pb(NO_3)_2$-Lsg. [s. oben], zur Trennung von Pb und Ag geeignet. GLASER. Wird nach RICHARDS u. ROEPPER (*Am. P.* 644779) die 5 %ige Lsg. eines Gemisches von 40 T. $NaC_2H_3O_2$ und 1 T. Na_2SO_3 unter Zusatz von etwas Nitrat zwischen Pb-Elektroden mit 1 bis 2 Amp./qdm elektrolysiert, so wird überwiegend Bleischwamm, Bleiweiß, das jene darstellen wollen, nur in kleinen Mengen erzeugt. C. F. CARRIER jr.

(*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 5, (1904) 229). [$Pb(C_2H_3O_2)_2$-Bäder mit Zusatz von $(NH_4)ClO_4$ s. unter α^2) S. 129.] — Oxalat-Lsgg.: Man trägt in die durch $K_2C_2O_4$ erhaltene h. Doppelsalz-Lsg. festes $(NH_4)_2C_2O_4$ im Ueberschuß ein, setzt etwas Na_2CO_3 zu und elektrolysiert h. Nd. dicht und glänzend. A. CLASSEN (*D. R.-P.* 17864, 25. 10. 1881). Die mit $(NH_4)_2C_2O_4$ oder $K_2C_2O_4$ erhaltenen Lsgg. liefern einen Nd., der sich beim Waschen und Trocknen schnell oxydiert. A. CLASSEN u. M. A. VON REISS (*Ber.* 14, (1881) 1627). Die mit überschüssigem $(NH_4)_2C_2O_4$ versetzte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ist zur quantitativen Abscheidung des Pb als Metall geeignet. CH. A. KOHN (*J. Soc. Chem. Ind.* 10, (1891) 327). Das PbC_2O_4 ist kaum in Lsg. zu halten. L. WOLMAN (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 538). [Wegen der nötigen Spannung s. ROOT unter c), S. 117.] Als Elektrolyt ist $PbCl_2$-Lsg., die 4 bis 8 % PbC_2O_4 enthält, geeignet. A. PERTSCH (*D. R.-P.* 66185, 20. 3. 1892). — Bei Ggw. von Gelatine geben ausgezeichnete Bleiabscheidungen die Salz-Lsgg. der Phenol-, Phenoldi- und Benzoldisulfonsäure, die der Benzolsulfonsäure schlechte. Die Salze der Benzol-, Toluol- und Naphtholsulfonsäure sind zu wenig löslich. Die Methyl-, Aethyl- und Amylschwefelsäuren zers. sich zu leicht. Weniger ist das der Fall bei der teuren Phenolsulfonsäure. BETTS (I, 17).

α^2) *Saure Lösungen.* — Die Abscheidung des Pb aus saurer Bleinitrat-Lsg. ist, ohne daß sich H entwickelt, möglich, wenn die Säurekonz. nicht zu hoch ist, da eine beträchtliche Ueberspannung zur H-Entw. nötig ist. Trotzdem werden auch bei sehr niedriger Spannung $H^{\cdot}$-Ionen entladen, wie aus der anfangs schnelleren, später verlangsamten Abnahme der Säurekonz. hervorgeht. Dann zeigt der Kathoden-Nd. keine Spur von PbO, sondern ist vollkommen gleichmäßig und glänzend. GLASER. Bei sehr schwachen Strömen und wenig Säure erhält man geringe, zu vernachlässigende Mengen PbO_2, bei schwach sauren konz. Lsgg. PbO_2 neben schwammigem Blei. SCHUCHT. Schwammfreies Pb wird erhalten, wenn die B. basischer Salze im Elektrolyten verhütet wird durch Benutzung einer schwach angesäuerten konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. unter Zusatz geringer Mengen lösender Stoffe, wie $(NH_4)_2S_2O_8$, oder das $Pb(OH)_2$ reduzierender, wie Pyrogallol oder Hydrochinon, oder unter Entw. von unterchloriger Säure im Bade. Die Spannung darf nicht so hoch werden, daß sich H entwickelt. 0.4 Amp./qdm, 0.1 Volt. Ist ohne die Zusätze zum Elektrolyten das Kathodenblei etwa 2 mm stark geworden, so ist besonders der obere Teil der Platte mit $Pb(OH)_2$ durchsetzt, obwohl eine Schwammbildung noch nicht zu erkennen ist. GLASER (*a. a. O.*, 367, 383, 381). So weit die Vorschriften GLASER's verständlich sind, konnte nach ihnen kein dichter Nd. von halbwegs meßbarer Dicke erhalten werden. BETTS (I, 8). Die Neigung des Pb, sich aus 10%ig., mit 0.75 % HNO_3 versetzter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in nicht zusammenhängenden Kristallen abzuscheiden, wird durch Zusatz von 0.4 % Gelatine, Pyrogallol, Resorcin oder besonders Tannin beschränkt, aber nicht aufgehoben. E. F. KERN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 15, (1909) 453; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 272); JERVIS u. KERN (*School Min.* 30, (1909) 100). Salpetersaure $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit Zusatz einer essigsauren Lsg. von Aloerückstand [s. weiter unten bei Essigsäure] liefert einige Tage eine gute kathodische Abscheidung. F. C. MATHERS u. A. MCKINNEY (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 27, (1915) 133). [Ueber essigsaure $Pb(NO_3)_2$-Bäder s. weiter unten.] Man setzt zu etwa 100 g (lebhaft bewegter) $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit 2 ccm HNO_3 15 bis 20 g Traubenzucker und 15 g Weinsäure. H. J. S. SAND (*J. Chem. Soc.* 91, (1907) 373; *Z. Elektrochem.* 14, (1908) 8). Zur Fällung von reinem und dichtem Pb ist Zusatz von Gallussäure, die sowohl als anodischer wie auch als kathodischer Depolarisator wirkt, geeignet. Gerbsäure ist, weil sie einen zähen Schlamm (Ellagsäure?) an der Anode bildet, und dieser auch zur Kathode geht, nicht verwendbar. Die Gallussäure wird durch A. vor Zers. geschützt. Der Elektrolyt enthält für die Analyse z. B. 1 g Pb, 2 bis 2.5 ccm HNO_3 (D. 0.14[?]), 5 g Gallussäure, 5 bis 6 ccm A. 65° bis 78°. 1.2 Amp. R. GARTENMEISTER (*Chem. Ztg.* 37, 1281; *C.-B.* 1913, II, 1941). Zwischen der kornverkleinernden Wrkg. kolloider Zusätze auf die elektrolytische Abscheidung des Pb (auch aus anderen Elektrolyten) und ihrer den Zusammenhang des Nd. fördernden Wrkg. besteht keinerlei Beziehung. Im Gegenteil wird bei höhern Stromdichten offenbar der Zusammenhang der Abscheidungen durch verhältnismäßig hohe Kolloidzusätze erheblich vermindert gegenüber den reinen Stoffen, während die kornverringernde Wrkg. erhalten bleibt. Während der Nd. mit 150 Milliamp. an einer sehr kleinen Kathode (Draht von schätzungsweise 3 ccm Länge) aus einer Lsg. von 15 g $Pb(NO_3)_2$ und 0.5 ccm konz. HNO_3 in 1 l u. Mk. glänzend grau, gut zusammenhängend und sehr groß kristallinisch war, zeigte der auf Zusatz von 5 g Gummi arabicum zum Elektrolyten erhaltene sich sehr bröcklig, wenn auch noch kristallinisch, der nach Zusatz von 5 g Albumin sich äußerst

bröcklig ohne merkliche kristallinische Struktur. In beiden Fällen wird H entwickelt. R. MARC (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 443, 434). — Aus genügend stark salpetersaurer Lsg. fällt PbO_2. Man setzt zum Elektrolyten 3% starke HNO_3. W. C. MAY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 6, (1873) 255). Es müssen mehr als 10% HNO_3, LUCKOW; 10 bis 20%, TENNY (*Am. Chem. J.* 5, (1883) 413); 25 bis 33% von D. 1.2, CLASSEN u. MESSINGER (*Ber.* 21, (1888) 368); 20% von D. 1.35 in Lsg. von 50° bis 60°, A. CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 163, 2060; *Z. Elektrochem.* 1, (1894) 229, 287); 20% bei 60° bis 70°, B. NEUMANN (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 253); wenigstens 8 Vol.-% von D. 1.4 bei 50° bis 55°, 5 Vol.-% bei 80°, O. VON GIESE (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 588); zum mindesten 7 Vol.-% HNO_3, D. 1.4, vorhanden sein; sonst scheidet sich Pb an der Kathode ab. Bei Fällung aus k. Lsg. ist die Ggw. von mehr Säure nötiger als bei w. Lsg. Die Stromstärke bzw. -dichte kann in weiten Grenzen schwanken. G. VORTMANN (*Ann.* 351, 283; *C.-B.* 1907, I, 1513). F. A. GOOCH u. F. B. BEYER (*Z. anorg. Chem.* 58, 65; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 25, 249; *C.-B.* **1908**, I, 2202; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 27, 59; *Z. anorg. Chem.* 61, 286; *C.-B.* **1909**, I, 874) benutzen zur quantitativen Best. einen Pt-Tiegel mit durchlöchertem Boden und mit Asbestfilter, das mit Pt-Blechstücken bedeckt wird. Die Stromzuführung zum Tiegel geschieht durch ein Pt-Dreieck, und die Anode ragt in den Tiegel durch einen Glastrichter, der die Zelle nach oben gegen Verspritzen abschließt. Der Nd. von PbO_2 wird in der Weise gesammelt, daß man die Fl. fortdauernd bei geschlossenem Stromkreis durch die Zelle saugt. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn 30 ccm konz. HNO_3 in 100 ccm Lsg. vorhanden sind, die Fl. dauernd bis zur vollständigen Fällung des PbO_2 hindurchläuft, die saure Lsg. durch eine solche von Ammoniumnitrat ersetzt wird, ohne daß der Strom unterbrochen wird, und zuletzt mit W. gewaschen und bei 200° getrocknet wird. In 2 Stunden lassen sich 0.15 g PbO_2 unter diesen Bedingungen fällen. Nach H. NISSENSON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 760) darf Chlorid bei der Fällung nicht zugegen sein. Zu der Lsg. von 1 g $Pb(NO_3)_2$ werden 20 ccm HNO_3, D. 1.35 bis 1.38, gegeben. Die 60° warme Lsg. behandelt man mit Dqdm = 2 Amp. E = 2.1 bis 2.5 V. Dauer 1 Stunde. Auf dieselbe Weise wie die Abscheidung des Pb gelingt seine Trennung von Sb [eine andere Methode bei NEUMANN u. NISSENSON (*Chem.-Ztg.* 19, (1895) 49)], von Cu, Au, Zn, Cd, Hg und Al. Die Menge der HNO_3 braucht nur 8 ccm zu betragen. Nach PETERS. Aus einer mit freier HNO_3 versetzten Lsg. von Natriumarsenat und Bleinitrat scheidet sich nach B. NEUMANN (*Chem.-Ztg.* 20, (1896) 381) neben PbO_2 metallisches Pb und As ab. Ein Teil des letzteren entweicht als AsH_3. Bei der Trennung des Pb vom Ag muß man nach C. LUCKOW (*Z. angew. Chem.* **1890**, 345) 18% freie HNO_3 und etwas Oxalsäure in der Lsg. haben, wenn kein Ag_2O fallen soll. Aehnliche Angaben machen SMITH u. MOYER (*J. anal. appl. Chem.* 7, (1893) 252). Bei der Trennung des Pb vom Hg soll man in schwach saurer Lsg. mit Dqdm = 0.2 bis 0.5 Amp. arbeiten. Nach PETERS. Bei Ggw. von Cu genügen geringe Mengen freier HNO_3 zur Abscheidung des gesamten Pb als PO_2. LUCKOW (I). Auch FR. RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 198) setzt außer HNO_3 noch $Cu(NO_3)_2$ zu. Nach PETERS. Der Zusatz des HNO_3 erfolgt, um die $H^{\cdot}$-Ionen an der Kathode zu entladen, die die Abscheidung des Pb an der Kathode verhindern. In Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen scheidet sich das PbO_2 besonders schön und festhaftend ab, was sich aus dem Umstande erklärt, daß die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sich noch leichter entladen als die $H^{\cdot}$-Ionen. A. CLASSEN (*Quant. Analyse durch Elektrolyse*, 5. Aufl., *Berlin* **1908**, 127).

In mäßig konz. w. Schwefelsäure werden Pb-Kathoden bei hohen Stromdichten aufgelockert und überziehen sich mit einer schwammigen, fest haftenden grauen Schicht. An der Anode bildet sich PbO_2. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1889) 438). Diese Zusammenstellung bildet den elektrischen Akkumulator. A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 449). Der anodische Angriff von Pb in H_2SO_4 wird durch Spuren von NaCl, $NaNO_3$, $C_2H_4O_2$, $KClO_3$ usw. sehr verstärkt. Dies ist bei der Akkumulatorenformierung von Wichtigkeit. W. W. TAYLOR u. J. K. H. INGLIS (*Chem. N.* 88, 265; *Proc. Roy. Soc.* 18, 301; *J. B.* 1902, 192). Die Abscheidung von schwammförmigem Pb auf Akkumulatorenplatten beruht auf der Ggw. von $Pb(SO_4)_2$. Sein Nachweis gelingt leicht durch KJ-Stärkekleister kolorimetrisch. Es fanden sich in einer Zelle gegen Ende der Ladung 0.14 g, während der Entladung 0.07 g, im Ruhezustande 0.17 g $Pb(SO_4)_2$ auf 1 Zentner Akkumulatorensäure. Der durch $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$ ausgedrückte Gleichgewichtszustand ist überall erreicht. Die geringe Menge von $Pb(SO_4)_2$ erklärt sich durch die Einw. von PbO_2 und Pb, mit denen es in steter Berührung ist. Der Gehalt an $Pb(SO_4)_2$

erklärt zugleich die merkliche Selbstentladung des Akkumulators und ihre Beschleunigung durch Flüssigkeitsströmungen, welche die B. von $Pb(SO_4)_2$ begünstigen. K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, 267; *J. B.* **1903**, 658). Aus $PbSO_4$-Lsg., die mit H_2SO_4 angesäuert ist, läßt sich bei geringer Stromstärke Pb fest auf einer Pb-Kathode abscheiden, bis die Säure-Konz. so groß geworden ist, daß der Ueberspannungswert überschritten wird. An der Anode bildet sich PbO_2. An einer Pt-Kathode wird bei 1.8 Volt nur H entwickelt. GLASER (382). — Etwas freie Dithionsäure enthaltende PbS_2O_6-Lsg. liefert wechselnde Ergebnisse. BETTS (I, 19).]

In Chlorwasserstoffsäure bestimmter Konz. lassen sich an Pb-Anoden, auch wenn der Elektrolyt Alkalichloride enthält, keine komplexen Plumbichloride gewinnen, da Pb wesentlich als $Pb^{\cdot\cdot}$ in Lsg. geht. Auch auf chemischem Wege läßt sich ein komplexes Salz nur in geringer Ausbeute erhalten. Eine Lsg. von $PbCl_4$ entsteht dagegen aus HCl von D. 1.18 an einer Anode aus Kohle und einer darüber befindlichen Anode aus Pb, wenn $^3/_5$ des Gesamtstromes mit einer Stromdichte von 4 Amp./qdm der Kohlenanode und $^2/_5$ des Stromes mit 3 Amp./qdm der Pb-Anode bei einer Temp. von unter 10° zugeführt wird. Das an der Pb-Anode entstehende $PbCl_2$ fällt nach unten und reagiert mit dem an der Kohlenanode entwickelten Cl. Stromausbeute 70 bis 80 %. Durch Zusatz von NH_4Cl, Pyridinchlorhydrat oder Chinolinchlorhydrat zu der Fl. lassen sich die Komplexsalze unmittelbar als gelbe Verb. krist. erhalten. [Näheres unter Pb und Cl, sowie Pb und C.] K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 8, 512; *J. B.* **1902**, 654); K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, 776; *J. B.* **1903**, 659). Aus HCl-Lsg. scheidet sich in Ggw. von $NH_2OH.HCl$ oder Formaldehyd bei 60° bis 70° mit 1,5 Amp. (in 200 ccm Lsg.) an Drehkathoden Pb quantitativ ab. E. P. SCHOCH u. D. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1660). — Perchlorsäure ist der Kieselfluorwasserstoffsäure an Leitfähigkeit und Beständigkeit bei der Elektrolyse überlegen. Die Stromausbeute ist praktisch 100 % und gleich der an der Anode gel. Menge. MATHERS. [Weitere Angaben auf S. 46. Außer der dort angegebenen Literatur ist zu nennen: *Am. P.* 931 944 (1909); *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 23, (1913) 159.] Die Abscheidungen an der Kathode sind bei starkem Rühren selbst mit 2 bis 3 Amp./qdm (doppelt so viel an der Anode) (Badspannung 0.4 Volt bei 2.2 bis 4 cm Elektrodenabstand) glatt, zusammenhängend, dicht und weich, von D. 11.36, und zeigen selbst bei 25 mm Dicke keine baumartigen Gebilde, wenn das Bad frei von Chloriden oder Ba-Salzen ist. Sie bleiben bei monatelangem Arbeiten gut, wenn die allmählich eintretende Absättigung der freien Säure durch zeitweises Abziehen eines Teils des Elektrolyten, Fällen des Pb durch H_2SO_4 und Wiederzugabe zum Bade aufgehoben wird. MATHERS. Zusatz von ätherischen Oelen zu den Bädern verhindert das Rauhwerden der kathodischen Abscheidung besser als bei Sb, Cu, Cd, Zn, Fe, Sn, Ag. Eugenol (Nelkenöl) ist der beste Zusatz. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 271). Von Zusatzstoffen zum Elektrolyten (6 % Pb, 4 % freie $HClO_4$) beeinflussen nur organische und unter diesen nur die mit einer OH-Gruppe die Beschaffenheit des Kathoden-Pb günstig. Am besten bewähren sich in nach der Reihenfolge abnehmendem Maße: Nelkenöl oder Eugenol, Pepton, Phloricin und Guajakgummi, selbst bei siebenwöchiger Elektrolyse, wenn zu 500 ccm Badfl. im Anfang 0.2 g der festen bzw. 3 Tropfen der fl. Stoffe und dann alle 3 bis 4 Tage 0.05 bis 0.1 g bzw. 2 bis 3 Tropfen zugegeben werden. Von Nelkenöl [das auf den Nd. nur kornverkleinernd wirkt, MARC (*a. a. O.*, 435)] werden zum Niederschlagen von 1000 kg Pb im ganzen etwa 185 ccm gebraucht. Die Ueberzüge sind glatt, nicht kristallinisch und haften sehr fest. Die Neigung, an einigen Stellen schneller als an andern zu wachsen, ist sehr gering. Von dem fast ebenso guten Pepton sind 390 g, von Guajakgummi, das leichter Furchenbildung veranlaßt, 445 g notwendig. Die günstige Wrkg. beginnt in allen Fällen erst einige Stunden nach dem Einschalten des Stroms. Phloricin ist zu teuer. Unter den Oelen und Gummiarten mögen noch brauchbare Stoffe vorhanden sein. Anorganische Stoffe (H_2O_2,

HNO_3, HCl, $B(OH)_3$, Na_3AsO_3, die Perchlorate des NH_4, Al, Mg und Ba) sowie CS_2 befriedigen nicht. Erst nach Einführung von 0.1 % Pepton in die Bäder werden die kathodischen Ndd. besser. [Viele Abbildungen im Original.] O. R. Overman (*Thesis, Indiana Univ.*); F. C. Mathers u. O. R. Overman (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **21**, (1912) 313; *Met. Chem. Engng.* **10**, (1912) 298; *Chem.-Ztg.* **37**, (1913) 341). Gelatine, Pyrogallol, Resorcin, Süßholz- und Eucalyptus-Auszug hindern nicht die B. von Bäumen an den Rändern der Kathode. F. C. Mathers (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **23**, (1913) 160). Eine Lsg. mit 5 % Pb und 5 % freier $HClO_4$ liefert in 5 Min. mit 2 Amp./qdm gute Ndd., mit 5 Amp. bei Ggw. von Zusätzen, von denen auf 1 l Lsg. zum mindesten 0.2 g Gelatine, 0.3 g Drextrin, 0.4 g Tragant nötig sind. H. Freundlich u. J. Fischer (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 889). Ueber Perchlorate im Gemisch mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ s. auf S. 129. — In Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure bildet sich an Bleianoden $PbBr_2$ bzw. PbJ_2, nicht $PbBr_4$ bzw. PbJ_4. Elbs u. Nübling (778).

Bei der Elektrolyse von unterphosphoriger Säure zwischen blanken Bleielektroden scheidet sich an der Kathode schwammförmiges Pb ab. — Bei der von phosphoriger Säure geht bei geringer Stromdichte die Anode in Lsg., während sich an der Kathode blätterige Kristalle von Pb bilden. Bei etwas gesteigerter Stromdichte und einer Polarisationsspannung von 1.9 Volt entsteht an der Kathode schwammiges Pb. Zugleich läßt sich durch die Wrkg. auf KJ in der Lsg. Plumbisalz nachweisen. Elbs u. Rixon. — Pb wird aus einer freie Phosphorsäure enthaltenden Lsg. vollständig auf der Kathode abgeschieden. Die Lsg. soll nicht mehr als 0.1 g Pb aufweisen. Zu dieser Lsg. (z. B. von $Pb(NO_3)_2$) setzt man so viel Na_2HPO_4 wie zur vollkommenen Fällung des Pb nötig ist, löst den Nd. in 12 bis 14 ccm H_3PO_4, D. 1.71, auf und elektrolysiert bei 3 Volt mit 0.003 Amp./qdm 12 bis 14 Stunden lang bei gewöhnlicher Temp. Setzt man die Elektrolyse zu lange nach der vollständigen Abscheidung des Pb fort, oder wendet man eine zu hohe Stromdichte an, so enthält das ausgeschiedene Pb Phosphor. Bei zu hoher Stromdichte, namentlich, wenn der Zusatz von Na_2HPO_4 unterlassen wird, scheidet sich Pb leicht schwammig ab. A. F. Linn (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 435; *J. B.* **1902**, 649). Aus einer 60° w. Lsg. von 0.13 g $Pb(NO_3)_2$ und 6 ccm 85%ig. H_3PO_4 in 125 ccm fällt durch 0.5 Amp. bei 2.4 Volt (wenn die Anode sich dreht) reichlich Blei. H. W. Gillett (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 338). [S. a. Root unter c), S. 117.] Bei der Elektrolyse von H_3PO_4, D. 1.75, mit einer Anodenstromdichte von etwa 1 Amp. erhält man saures Plumbiphosphat als beständigen, kräftige Oxydationswrkg. zeigenden Körper. Elbs u. Nübling. In einer Lsg. von H_3PO_4, D. 1.02, unter Verwendung glatter Pb-Bleche als Elektroden bei 0.05 Amp./qcm oder bei etwas höherer Stromdichte unter Anwendung von Bleifilzelektroden tritt nach 24 Stunden eine goldgelbe bis weinrote Lsg. auf, die mit H_2O_2 unter Entw. von O Plumbophosphat, mit $FeSO_4$ Plumbosalz und Ferrisalz, mit HCl Entw. von Cl, mit KJ Ausscheidung von J und PbJ_2 gibt. Nicht zerstörend wirkende Säure- oder Salz-Lsgg. fällen ein zitronen- bis orangegelbes Salz aus, das sich in H_3PO_4 wieder löst und durch längeres Dekantieren mit W. braunes PbO_2 liefert, das sich ebenfalls in H_3PO_4 wieder löst. NH_3 und Alkalien fällen die Lsg. zunächst, dann zers. sie das Salz. Diese Lsg. [nach Lottermoser (*J. B.* **1902**, 656) die kolloide eines Plumbiphosphats] tritt auch manchmal an den Anodenplatten der Akkumulatoren auf, wenn ihre Schwefelsäure H_3PO_4 enthält. Fr. Fischer (*Z. Elektrochem.* **8**, 398; *J. B.* **1902**, 656). — Aus Bleipyrophosphat wird in salpetersaurer oder phosphorsaurer Lsg. nur Pb abgeschieden. Es oxydiert sich sehr schnell an der Luft. Vorübergehend erscheint ein Anflug von PbO_2. A. Brand (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 595).

Am günstigsten [s. indessen weiter oben bei den $Pb(ClO_4)_2$-Lsgg.], genau dem Faraday'schen Gesetz entsprechend, scheidet sich Pb aus borfluorwasserstoffsauren, silicofluorwasserstoffsauren [s. a. S. 46] und p-phenolsulfosauren Lsgg. ab. Zu viel freie Säure führt bei höheren Stromdichten leicht zur H-Abscheidung und damit zur Schwammbildung. Zu wenig

freie Säure begünstigt die Kristallisation des abgeschiedenen Pb. Um bei höheren Stromdichten noch gut wägbare Pb-Abscheidungen zu erhalten, muß die Pb-Konz. annähernd proportional mit der Stromstärke erhöht werden. Temp.-Erniedrigung führt leicht zur H-Entw. und damit zur Schwammbildung. Eine mäßige Temp.-Erhöhung läßt das Pb besonders dicht und für die Wägung günstig ausfallen. Der günstigste Elektrolyt für das Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsaurer Lsg. enthält in 1 l etwa 150 g Pb und ungefähr ebensoviel freie Borfluorwasserstoffsäure. Es arbeitet mit diesem Elektrolyten genau für Stromdichten von 0.14 bis 14.0 Amp./qdm. Der günstigste Elektrolyt mit Silicofluorwasserstoffsäure ist entsprechend zusammengesetzt. Sein Anwendungsbereich liegt zwischen Stromdichten von 0.14 bis 11.0 Amp./qdm. [Ueber das Bleicoulombmeter mit p-phenolsulfosaurer Lsg. s. unter den organischen Säuren.] Ein Kolloidzusatz (Gelatine und Agar-Agar) von 0.1 bis 1 g in 1 l zu den Elektrolyten beeinflußt nicht die Genauigkeit der Abscheidung; einer von 1 g verhindert die Kristallisation des Pb-Nd. vollständig. Das beste Bleicoulombmeter ist das mit Bleiborofluorid. Es darf wohl (auch wegen des hohen Aequivalentgewichts des Pb) als dem Kupfercoulombmeter überlegen bezeichnet werden. Als Anoden werden Platten aus reinem Weichblei, als Kathoden Pt-Bleche benutzt. Man bringt die Kathode nach Beendigung des Vers. schnell zunächst in fließendes Brunnenwasser, dann in dest. W., darauf in A. und trocknet in der Leere über $CaCl_2$. [Tabellen über die abgeschiedenen Mengen Pb sowie über Kristallbildung und Aussehen der Kristalle im Original.] Fr. Fischer, K. Thiele u. E. B. Maxted (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 347, 349, 351). Bleiborofluorid ist als Elektrolyt dem $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ überlegen. Bei 7.8 % Pb und 8.8 % freier $HBFl_4$ (Eintragen von technischer Borsäure unter Kühlung in käufliche 40 %ige HFl, Stehenlassen mit $B(OH)_3$-Ueberschuß über Nacht, Filtrieren, Befreiung von H_2SO_4 und HCl durch kleine Mengen PbO und annäherndes Neutralisieren des Filtrats mit PbO, ohne es zur Abscheidung von basischem Salz kommen zu lassen) liefert eine wenig unter 1 Amp./qdm liegende Stromdichte (Badspannung 0.17 Volt bei 4.5 cm Elektrodenabstand) unter Rühren der Fl. brauchbare Kathoden-Ndd., die allerdings bei zunehmender Dicke an den Rändern Auswüchse ergeben. Diese, die leicht zu Kurzschlüssen führen, treten viel eher bei 3.9 % Pb (und 1.8 % Säure) ein und sind durch Erhöhung der Temp. nicht zu verhindern. Bei fortgesetzter Elektrolyse mit Bleianode steigt der Pb-Gehalt des Elektrolyten und nimmt der Säuregehalt ab. Die Aenderungen sind aber ziemlich gering. Stromausbeute 97.5 bis 98.7 (in 20 Stunden mit 0.5 und 1 Amp./qdm bei 7.6 % Pb und 8.3 % $HBFl_4$). Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten steigert die Güte des Pb-Nd. 0.01 % erlaubt bei 7.8 % Pb und 8.8 % $HBFl_4$ die Heraufsetzung der Stromdichte auf 2 Amp. Auch aus der verd. Lsg. sind bei Ggw. von Gelatine brauchbare Ndd. zu erhalten; doch sinkt die Leitfähigkeit zu stark. Mit wachsender Gelatine-Menge wird das Kathoden-Pb immer dichter. 0.05, 0.1 und 1 % liefern (bei 7.6 % Pb, 8.3 % $HBFl_4$ und 1 Amp./qdm in 72 Stdn.) silberglänzendes kristallinisches Pb ohne Auswüchse und ohne Verdickung am Rande. Die Gleichmäßigkeit des Nd. wird durch gleichzeitige Erhöhung der Temp. (auf 60° bis 70°) befördert. Das Pb nimmt organische Substanz auf. Aehnlich wie Gelatine wirken Karamel, Dextrin, Melasse, Stärke und Eiweiß, von denen letzteres in Mengen von 0.2 % besonders gute Glättung des Pb-Nd. gibt. Bei gleichzeitiger Ggw. von $Pb(NO_3)_2$ wird dessen Neigung zur B. von Schwamm und leicht abwischbaren Kriställchen unterdrückt. Doch werden die Ndd. schon spröde und bröcklig, wenn von 7 % Gesamt-Pb im Elektrolyten über 1 % als Nitrat vorhanden ist. Der Elektrolyt ist in den meisten Fällen auch zum Raffinieren des Pb brauchbar. Bei sämtlichen Verss. wurde gerührt. Hartblei mit 14.23 % Sb liefert im Gegensatz zu dem $PbSiFl_6$-Elektrolyten selbst bei 2 Amp./qdm ein von Sb freies und mechanisch gutes Kathoden-Pb, wenn die Lsg. 7.8 % Pb, 8.8 % $HBFl_4$ und 0.01 % Gelatine enthält. Der dunkelgraue kristallinische, leicht von der Anode abzubröckelnde Anodenschlamm enthält überwiegend Sb. Eine Legierung mit 12.59 % Bi läßt sich unter denselben Bedingungen auf Pb mit höchstens 0.0015 % Bi verarbeiten, sodaß beim Raffinieren des an Bi erheblich ärmeren Werkbleis die Stromdichte über 2 Amp. gesteigert werden kann. Je höher die Stromdichte ist, um so mehr Pb bleibt in dem in zusammenhängender, aber bröckliger Schicht auf der Anode sitzenden Rückstand (bei 2 Amp. mit nur 65.56 % Bi), der sich wohl weiter raffinieren läßt. Eine Legierung von Pb mit 1.49 % Zn liefert, wenn der Elektrolyt 7.13 % Pb, 10.56 % freie $HBFl_4$ und 0.061 % Gelatine enthält, bei 0.5 und

1 Amp./qdm ein zinkfreies, bei 2 Amp. ein nur 0.0018 % Zn enthaltendes Kathoden-Pb. Praktisch sämtliches Zn geht in den Elektrolyten über. Der sehr geringe Anodenschlamm enthält überwiegend Pb. Aus einer Legierung mit 11 % Sn gehen schon bei 0.5 Amp./qdm 4.72 % Sn in das Kathoden-Pb, bei 2 Amp. 8.75 %. In dem aus der Legierung mit 1.66 % Cu raffinierten Pb (Zus. des Elektrolyten etwa wie bei der Sb-Legierung) ist kein Cu nachzuweisen. Im lose haftenden roten pulvrigen Anodenschlamm nimmt der Pb-Gehalt mit wachsender Stromdichte ab (bis auf 3 % bei 2 Amp.). Gering (2 bis 3 % Pb) ist auch der Pb-Gehalt in dem silberweißen kristallinischen leicht abwischbaren Anodenschlamm, den eine Legierung mit 2.61 % Ag liefert. Das aus ihr raffinierte Pb ist silberfrei. G. Mardus (*Elektrolyt. Raff. von Blei aus borfluorwasserstoffsaurer Lsg., Dissert., Berlin* [*Techn. Hochsch.*] 1908). Für dünne Ueberzüge (0.125 mm und darüber) soll die Lsg. an Pb n., an Gesamt-Fluorborsäure 1.5 n., an überschüssiger Borsäure 0.2 n. sein. Solch ein Bad von D. 1.17 enthält in 1 l 129 g basisches Bleikarbonat, 120 g HFl, 106 g H_3BO_3 und 0.2 g Leim. Für dickere Ueberzüge und bei Abwesenheit von Leim ist die Konz. bis die doppelte (D. 1.34). Die Temp. darf nicht über 40° steigen. Gelegentliches Rühren, ständiges bei kleinem Vol. und beim Verbleien von Zylindern. Leim wird nachgegeben, wenn die Ueberzüge Rauheiten oder Auswüchse zu erhalten anfangen. Stromdichte in verd. Lsgg. bis 2 Amp./qdm, in konz. bis 3. Spannung selten über 1 Volt. Vorbereitung der Werkstücke durch Sandstrahl. W. Blum, F. J. Liscomb, L. Jencks u. W. E. Bailey (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 101).

Silicofluorid: [Vgl. a. A. G. Betts (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 8, (1905) 69, 83).] Schon ohne Zusatz scheiden sich aus einer Lsg. mit 8.3 % Pb und 11.7 % freier H_2SiFl_6 durch 1.07 Amp./qdm (0.13 Volt, wenn die Anode aus Werkblei in Pergamentumhüllung besteht [wohl bei etwa 6 cm Elektrodenabstand]; ständiges Rühren des Elektrolyten) in 24 Stdn. nur an den Rändern der Kathode (Eisenblech) Auswüchse ab. Sie verschwinden so gut wie vollständig bei 0.4 Amp. (50 Stdn.); völlig bei Zusatz von 0.1 g Gelatine zu 1 l (24 und 37 Stdn.). Eine geringere Menge hat wenig Einfluß, eine größere keine stärkere Wrkg. Das kathodisch abgeschiedene Pb enthält Gelatine. Bei Ggw. von Gelatine ergeben 0.42 Amp. 144 Stdn. lang eine besonders feinkörnige, kristallinische, dichte, sammetartig anzufühlende Abscheidung. Mit 1.72 Amp. wird in 25 Stdn. der Nd. grobkörniger und läßt lange Verästelungen und Zweige ausschießen, die abgestoßen werden müssen. Aenderung der Konz. von 9.01 % Pb und 11 % freier H_2SiFl_6 auf 4.83 % Pb und 8.56 % H_2SiFl_6 beeinflußt die Form der Bleiabscheidung nicht. Doch darf der Säuregehalt nicht zu klein werden, weil sonst die Leitfähigkeit zu stark sinkt. Die kathodische Stromausbeute beträgt etwa 98 %, während sich an der Anode etwas mehr als 100 % lösen. H. Senn (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 232). Die Kathodenabscheidungen, die bei 10 % Pb und 3.4 % freier H_2SiFl_6 im Elektrolyten mit 1.1 bis 3.3 Amp./qdm fester haften und aus kürzeren Kristallen bestehen als die aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg., werden durch Erhöhung der Temp. und 0.02 % Gelatine, Tannin oder Pyrogallol fest, zusammenhängend und glänzend. Resorcin schränkt die Kristallisation zu wenig ein. E. F. Kern (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **15**, (1909) 441); Jarvis u. Kern (*School. Min.* **30**, (1909) 100). Eine Lsg. mit 13.15 % $PbSiFl_6$, 6.15 % H_2SiFl_6 und 0.05 % Gelatine oder eine mit 8.5 % $PbSiFl_6$ und 2.5 % H_2SiFl_6 liefert im Voltameter mit 0.9 bis 1.8 Amp./qdm an Kathoden aus Pb oder Pt Ergebnisse, die mit denen des Silber-Voltameters bis auf etwa ±0.168 % übereinstimmen. Die Mitfällung von Gelatine führt nicht zu Fehlern. Die Zus. des Bades ändert sich schnell, da die Stromausbeute an der Anode 101.8 % beträgt. A. G. Betts u. E. F. Kern (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **6**, (1904) 67). Aus einer Lsg. mit 6 % Pb und 12 % freier H_2SiFl_6, die ohne Zusatz in 2 Min. nur mit 0.5 Amp./qdm völlig glatte Kathoden-Abscheidungen gibt, erhält man mit 2 Amp./qdm in 5 Min. gute Pb-Ndd., wenn in 1 l mindestens 0.3 g Agar-Agar, 0.6 g Gelatine, 1 g Dextrin, 1.2 g Tragant oder 1.2 g Casein vorhanden sind. Bei den drei letzteren erscheinen am Rande der Kathode kleine Kristalle. H. Freundlich u. J. Fischer (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 888). Die gut zusammenhängenden mkr. Blättchen aus einer Lsg. mit 15 g $PbSiFl_6$ und 5 ccm konz. HNO_3 in 1 l durch 100 Milliamp. werden durch Zusatz von 7.5 g Gummi arabicum

ganz erheblich kleiner; doch bleibt der Nd. deutlich kristallinisch und ist sehr bröcklig. R. MARC (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 433). $PbSiFl_6$-Lsg. mit 9 bis 11% Pb, 10 bis 12% H_2SiFl_6 und 0.2 bis 0.4 g/l Gelatine bei 32° bis 43° mit 1 bis 1.5 Amp/qdm, 10 bis 30 Sek. lang 2.5 bis 5 Amp. WM. THUM (*Metal Ind.* 17, 220; *C.-B.* **1919**, IV, 457); 43° Bé. starke Lsg. mit 18.02% Pb, 2.90 (2 bis 5) freier H_2SiFl_6 und 0.9% Leim, 5 Amp./qdm, 6 Volt, Selbsterwärmung auf 35° bis 38°. A. G. REEVE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.*; *Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 388). Nelkenöl (Eugenol) wirkt als Zusatz nicht günstig. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 271). Auftreten von Löchern im Ueberzug auf Stahl wird durch vorheriges Erhitzen des Elektrolyten vermieden. O. P. WATTS (*Metal Ind.* 17, 166; *C.-B.* **1919**, IV, 373). Der Elektrolyt wird (frei von Fe) aus Bleiglanz erhalten, indem man diesen zunächst zur Kathode in H_2SiFl_6 macht. E. L. ANDERSEN (*Am. P.* 862871 (1907); *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 1000). In Silicofluorwasserstoffsäure löst sich Pb bei der Elektrolyse auf, ohne daß sich eine Verb. mit vierwertigem Pb bildet. Es entstehen nur $PbSiFl_6 + 4H_2O$ und $PbSiFl_6 + 2H_2O$. ELBS u. NÜBLING. — Die Silicofluorid-Lsg. ist zur Gewinnung von reinem Pb aus Legierungen geeignet. Die mit 10% Sb velangen die Beschränkung der anodischen Stromdichte auf 1 Amp./qdm, wobei etwa 30% Pb im Anodenschlamm bleiben. Bei 1.5 Amp. scheidet sich mit dem Blei Sb ab. Eine Legierung mit 12% Bi kann mit 0.5 bis 1.5 Amp. auf Reinblei und einen Anodenschlamm mit etwa 20% Pb verarbeitet werden, eine mit 26% Bi nur mit höchstens 1 Amp. Eine Legierung mit 1% Cu liefert bei Stromdichten bis 2,3 Amp. reines Pb und einen etwa 10% Pb enthaltenden Anodenschlamm; eine mit 10% Pt bis 6.5 Amp. reines Pb. An der Anode bleibt immer, auch bei niedrigeren Stromdichten und höherer Temp. (60°), $PtPb_2$ zurück. Der Elektrolyt zers. sich allmählich an der Anode, wodurch SiO_2 und $PbFl_2$ in den Anodenschlamm gehen. SENN (237).

Von den entsprechenden komplexen Fluorverbindungen des Pb mit andern Elementen geben die mit Zr und Sn^{IV} weiße, vollkommen zusammenhängende Ndd. auf der Kathode, sodaß sie im Pb-Coulombmeter brauchbar sind. Die Verb. mit Sn^{II} liefert eine zu bleiarme Lsg. und scheidet mit dem Blei Sn ab. Aus der Verb. mit Al fällt auf der Pt-Kathode Pb teils fest und zusammenhängend, teils locker, wobei sich stets reichlich H entwickelt. Die festen und zusammenhängenden Ndd. aus den Verbb. mit As^V und Sb^V sind mit diesen Metallen verunreinigt; die ähnlichen aus der Verb. mit Ti^{IV} fallen nicht quantitativ. Wegen ihrer Unbeständigkeit sind für das Voltameter unbrauchbar die Verbb. mit Bi^V und Ce^{IV}, wegen zu geringer Pb-Konzz. die Verbb. mit As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III} und V^{IV}. Keine komplexen Flußsäuren oder deren Pb-Salze geben N und Phosphor. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 302).

In Chromsäure-Lsg. [s. a. unter Pb und Cr] erhält man an Pb-Anoden bei ziemlich starker Verd. $PbCrO_4$, dem sich mit wachsender Konz. PbO_2 beimengt, bei 130% CrO_3 eine schwarzrote Fl., die rotbraunes $PbCr_2O_7$ abscheidet. ELBS u. NÜBLING. Pb wird als Anode (Hartbleikathode) in einer 1.5%ig. Lsg. eines Gemisches aus 80 T. $NaClO_3$ und 20 T. Na_2CrO_4 in $PbCrO_4$ (Chromgelb) übergeführt. Bei 1.5 cm Elektrodenabstand und 1.8 Volt ist die Stromdichte 0.005 Amp./qcm. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707, 4. 12. 1894; *Engl. P.* 14801 (1895)). Bei gleich bleibender Gesamtkonz. des Elektrolyten geht die Ausbeute an Chromat schnell herunter, wenn man die Chloratmenge zugunsten der Chromatmenge vermindert. Bei dem Verhältnis 80:20 und 70:30 ist die Ausbeute beinahe theoretisch, bei 50:50 beinahe Null. Entgegen den Angaben LUCKOW's werden gute Ausbeuten an $PbCrO_4$ auch bei höheren Gesamt-Konzz. als 0 bis 3% erhalten. Man muß in diesem Falle nur die Mischung der Salze zugunsten des Chlorats verschieben, sodaß die abs. Konz. des Chromats nur wenig ansteigt. Ohne wesentliche Veränderung der Ausbeuten kann statt Chlorat Nitrat, Acetat oder Butyrat gewählt werden. Letzteres liefert die schlechtesten Ausbeuten. Mit reiner Chromatlsg. sind die Ausbeuten sehr schlecht. Verminderung

der Stromdichte verbessert sie hier ebenso wie bei Anwendung der gemischten Salze. M. Le Blanc u. E. Bindschedler (*Z. Elektrochem.* 8, 255; *J. B.* **1902**, 196).

Ameisensaure Lsgg. (0.11 g Bleiformiat, 5 bis 20 ccm Ameisensäure) geben (bei 1 bis 2.8 ccm Knallgas in 1 Min.) PbO_2 neben Bleischwamm, H. S. Warwick (*Chem. N.* 66, (1892) 275; *Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 307); (in 1 l 12.5 g Bleiformiat und 12 Tropfen bzw. 7.5 ccm 96 %ige Ameisensäure) unter Rühren mit hohen Stromdichten (200 Milliamp. auf einen [schätzungsweise] 3 cm langen Stab) sehr fein hellgrau kristallinische, u. Mk. haarförmige Kathoden-Ndd., die bei 60° größer kristallinisch werden und durch Zusatz von 5 g Gummi arabicum zum Elektrolyten ihren Zusammenhang verlieren, wobei sich H entwickelt. Marc (*a. a. O.*, 433). Aus Lsgg. mit 2 % Pb als Formiat, 1 bis 2 % Ameisensäure, 4 % $(NH_4)ClO_4$ (oder Natriumnaphthalinsulfonat) und 25 % Barbados-Aloe, die nach dem Erwärmen von unl. Gummi abfiltriert sind, fällt durch 0.4 Amp. Pb von D. 11.28 als glatter, dichter, fester kristallinischer Ueberzug, der durch große Mengen des Zusatzstoffes brüchig ist. Von andern Zusatzstoffen hat nur Pepton einigen Wert. Das $(NH_4)ClO_4$ macht die Bleikristalle klein; in neutralen und sauren Bleiformiatlsgg. allein entstehen leicht Kurzschlüsse zwischen den Elektroden, noch leichter als in Laktatlsgg. F. C. Mathers u. B. W. Cockrum (*Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 714; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **26**, (1915) 117). An den Anoden entwickelt sich (gleichgültig, ob Kolloid zugegen ist oder nicht) kein Gas. Trotzdem lösen sie sich erheblich weniger als theoretisch, weil sie sich mit einer grauen bis grauweißen Kruste bedecken. Ihre Dicke wächst bei Ggw. von Gummi arabicum schneller als die Ionen-B. befördert wird. Sie nimmt ab bei Erhöhung der Temp. und Zusatz von Nitrat. Marc (*a. a. O.*, 440).

Bei der Elektrolyse von verd. Essigsäure mit Pb-Anode scheidet sich an der Kathode blätteriges Pb ab; in der Lsg. ist kein Plumbisalz. Elbs u. Rixon. In 5 %ig. Lsg. von Na-Acetat bei 0.5 Amp. auf 1 qdm Anodenfläche bildet sich an der Anode $Pb(OH)_2$. Um die kathodische Abscheidung von schwammigem Pb und die dadurch hervorgerufene Verunreinigung des gebildeten Hydroxyds durch Metallschwamm zu vermeiden, verwendet man besser eine Kathode aus einem Metalloxyd (z. B. CuO). Will man Bleiweiß darstellen, so muß in das Bad CO_2 eingeführt werden. W. Hartmann (*D. R.-P.* 139068, 21. 10. 1900; *J. B.* **1903**, 657). Bleiacetat verhält sich bei der Elektrolyse genau so wie $Pb(NO_3)_2$ [S. 121]. Glaser. Unter gewöhnlichen Umständen werden federartige Kristalle von Pb erhalten, die an der Kathode nicht fest haften. Wird diese jedoch stark in Umdrehung versetzt, so entstehen, ähnlich wie bei $AgNO_3$-Lsgg., fest haftende schöne Ndd. Macht die Kathode 2500 Umdrehungen in der Minute, so kann man in einer Lsg., die in bezug auf Bleiacetat und freie Essigsäure $^1/_1$-n. ist, bis zu einer Stromdichte von 0.5 Amp./qdm gehen. Setzt man 1 % Gelatine hinzu, so werden auch mit 1.5 Amp./qdm noch gute Pb-Ndd. erhalten. R. C. Snowdon (*J. Phys. Chem.* **10**, 500; *C.-B.* **1906**, II, 1021). [Aehnlich bei W. D. Bancroft (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 21, (1912) 333).] Saure $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. ist zur Abscheidung von Bleischwamm an einer kleinen Kathode (gegenüber einer großen Anode) geeignet. O. W. Brown u. A. R. Nees (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870). Aus der gerührten Lsg. von 15 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 3.5 ccm Eisessig in 1 l fällt durch 90 Milliamp. [an einem schätzungsweise 3 cm langen Kathodenstabe] das Pb blättrig-kristallinisch, haftend und plastisch (zwischen den Fingern zusammendrückbar). Das Anoden-Pb geht glatt nach dem Faraday'schen Gesetz in Lsg., auch bei Zusatz von Traubenzucker und andern organischen nicht kolloiden Stoffen. Kolloide Zusätze zum Elektrolyten, die kathodisch und anodisch wirken, verschlechtern den Nd. Einige veranlassen O-Entw. an der Anode und drücken die in Lsg. gehende Pb-Menge, in einigen Fällen bis fast auf die Hälfte der theoretischen, herab. Gummi arabicum wirkt in dieser Hinsicht stark, Albumin merklich, Gelatine außerordentlich wenig. Der Pb-Nd. wird durch 2.5 g Gummi arabicum äußerst luftig, grau, stellenweise kristallinisch schimmernd, u. Mk. aus kugligen Aggregaten zusammengesetzt; durch 2.5 g Albumin (das zum erheblichen Teil koaguliert) äußerst schwammig, locker, zerfällt u. Mk. in äußerst fein verästelte Kriställchen; durch 2 g Stärke ähnlich, schwach silberglänzend, u. Mk. Kugeln; durch 2.5 g Gelatine schwarz, sehr locker, zerfällt im

Gegensatz zu den vorhergehenden Ndd. in kleine Flocken, die bei starker Vergrößerung aus runden Körnchen bestehen, zerreiblich, geringe H-Entw. an der Kathode. R. MABC (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 432, 439). Zusatz von wss. Pappelholz-Auszug bewährt sich bei $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., nicht bei $Pb(NO_3)_2$. F. C. MATHERS u. A. MC KINNEY (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 27, (1915) 131; *Met. Chem. Engng.* **13**, (1915) 328). Die in saurer Acetat-Lsg. an den Rändern der Kathode entstehenden lockeren Kristalle weichen ziemlich festen Erhöhungen, wenn man 4 % $(NH_4)ClO_4$ zum Bade setzt. Vorteilhaft wird noch Pepton (0.25 %) zugefügt. Der Essigsäurezusatz kann fehlen. Die Stromdichte kann bis 0.8 Amp./qdm betragen, wenn auch bei niedrigerer weniger rauhe Ndd. erhalten werden. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **24**, (1913) 317 [I]). Der Nd. ist brüchig. MATHERS u. COCKRUM. Die Neigung zum Rauhwerden mit zunehmender Dicke vermindert sich, wenn man das Pepton durch den Rückstand von Aloeauszug ersetzt. Der Elektrolyt enthält am besten in 1 l 100 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 40 g $(NH_4)ClO_4$, 25 bis 50 ccm Eisessig und 10 g Zusatzstoff. Um letztern zu gewinnen, schüttelt man vorteilhaft 12.5 g Aloe mit 500 ccm w. W., bis sich die l. Anteile gel. haben, läßt den unl. Teer oder das unl. Gummi sich absetzen und löst sie in w. Eisessig. Die nicht filtrierte Lsg. wird zur Erzeugung dicker Ueberzüge mit 0.4 Amp./qdm elektrolysiert. Für dünne Ueberzüge kann die doppelte Stromdichte benutzt werden. In diesem Fall läßt sich das Perchlorat nicht durch das Acetat ersetzen. Während der Elektrolyse müssen neue Mengen des Zusatzmittels und der Essigsäure nachgegeben werden. Die Stromausbeute an Anode und Kathode entspricht nahezu der theoretischen. Das niedergeschlagene Pb hat D. 11.27. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **26**, (1915) 99 [II]; *Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 714). Das $(NH_4)ClO_4$ kann ohne Verminderung der Güte des Ueberzuges durch dieselbe Menge $NaClO_4$ ersetzt werden. $KClO_4$ ist in 1 %ig. Lsg. nicht wirksam genug, während die 2 %ige bei geringer Verdunstung Kristalle absetzt, die rauhe Stellen auf der Kathode erzeugen. Wertlose Ndd. werden bei Zusatz von $NaClO_3$, der Acetate des NH_4, Ba, Al, Mn, Cr, Zn und Fe^{III} sowie von $PbCl_2$ zur $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. erhalten. Der Einfluß eines Zusatzes von Na_2SiFl_6 und Natriumäthylsulfat ist zweifelhaft. Fügt man 2 % Natriumnaphthalinsulfonat zum Bade, so entsteht ein schwerer Nd. Die davon abfiltrierte Lsg. liefert ausgezeichnete Bleiabscheidungen. Mißerfolge gibt der Ersatz des Peptons durch Kreatin enthaltende Auszüge aus Vogelfedern, durch löslich gemachtes oder mit Enzymen behandeltes Kasein, durch Tannin und ähnliche Stoffe, durch Auszüge aus Fleisch oder Pflanzenstoffen, durch ätherische und fette Oele, CS_2, Benzol oder Gummiarten. MATHERS (I, 320). Sehr gute Abscheidungen liefert $(NH_4)ClO_4$ enthaltende saure $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. auf Zusatz von essigsaurem Pappelholzauszug (durch zweistündiges Kochen von 25 g Sägespänen, auch denen von Schwarzeiche oder -walnuß, nicht von Fichte, mit Essigsäure, die mit dem gleichen Vol. W. verd. ist). Süßholzauszug und Pyrogallol sind ungeeignet. Bei 8 statt 4 % $(NH_4)ClO_4$ wird die kathodische Abscheidung noch besser; bei Ersatz durch 4 % $NaNO_3$ für kurze Zeit nicht schlechter; durch $(NH_4)BFl_4$ gut und stark kristallinisch, aber oben allmählich schwammig wegen Verarmung des Elektrolyten an Pb durch ungenügenden Angriff der Anode infolge B. von $PbFl_2$; durch 4 % Ammoniumäthylsulfat fest und fein kristallinisch, etwas rauh. MATHERS (II). — Die essigsaure Lsg. von Aloerückstand, der bei der fabrikmäßigen Erzeugung von Aloin erhalten wird, macht bei Zusatz zu essigsaurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (1 % zu 10 % $Pb(NO_3)_2$) den Bleiüberzug, der bei der Verwendung von Nitrat allein aus lockern Kristallen besteht, glatt und zusammenhängend. Die Verwendung roher Aloe statt des Rückstandes verschlechtert die Ndd. Freie Essigsäure (2.5 bis 5 %) muß im Bade vorhanden sein, um die Bildung basischer Salze zu verhindern. Freie HNO_3 beschleunigt sehr das Unbrauchbarwerden der Bäder. Wird der Nd. rauh, so mangelt es an Zusatzstoff. Man löst dann neue Mengen durch einige Minuten dauernde Erwärmung. Nach 6 bis 7 Wochen werden die Bäder unbrauchbar und liefern nur noch schwammige, lockere Ueberzüge. Die kann durch H_2O_2 (0.5 bis 15 Vol.-% des 3 %ig.) nicht verhindert werden, wenn auch geringe Besserung eintritt. Dagegen heben 5 bis 10 Vol.-% die Wrkg. von 0.15 % $NaNO_2$ auf, das neue Bäder in 48 Std. unbrauchbar macht. Wirkungslos gegen die Schädigung durch $NaNO_2$ sind Formaldehyd, Harnstoff und $(NH_4)NO_3$. Mit dem Wachsen der $Pb(NO_3)_2$-Menge (bei 2.5 % Essigsäure und 0.5 % Zusatz) nimmt die Lebens-

dauer des Bades ab, die Glätte der kathodischen Abscheidung zu. $NaNO_3$ ist bis 16 % ohne Einfluß, verkürzt in größerer Menge die Lebensdauer. Letzteres gilt auch für größere Mengen (bis 50 %) Essigsäure; 5 % sind etwas günstiger als 2.5 %; bei zu kleinen Mengen wird der Nd. schwarz und schwammig. Im allgemeinen verlängert sich die Zeit, innerhalb derer man gute Abscheidungen erhält, mit der Menge des Aloerückstandes von 0.05 auf 1.5 %. Doch werden sie bei mehr als 1 % leicht rauh. Weniger eignen sich als Zusätze Phloricin (0.5 % in essigsaurer Lsg.) und Süßholzauszug (4 Tropfen), die nur 2 Tage lang Glätte bewirken. Rauh, schwammig oder kristallinisch werden die Ndd. meist aus Bädern mit verschiedenen Harzen und ätherischen Oelen, Casein, Menthol, arabischem Gummi, Formaldehyd, Muskatblüte, Leim, Agar-Agar, Nitroso-β-Naphthol. Stromdichte am besten 0.4 Amp./qdm, Spannung 0.35 Volt bei 2 cm Elektrodenabstand in Lsg. mit 5 % $Pb(NO_3)_2$, 5 % Essigsäure und 0.5 % Aloerückstand; kathodische Stromausbeute 99.98 %, anodische 100.6 % an oberflächlich amalgamiertem Elektrolyt-Pb. Das kathodisch niedergeschlagene Pb hat D.^{20} 11.32, ist (durch Adsorption von ziemlich viel Zusatzmittel) spröde und hart, schließt etwas $Pb(NO_3)_2$ ein. MATHERS u. MC KINNEY.

Aus einer Lsg., die auf 1 bis 2 g Pb 2 g Milchsäure, 5 g Ammoniumlaktat und 2 g Ammoniumsulfat enthält, läßt sich das Pb metallisch und dicht niederschlagen. Daneben entsteht sehr wenig PbO_2. Alkal. (NH_3 enthaltende) Lsg. liefert Schwamm. E. JORDIS (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 140). Gute Ndd. erhält man aus einem Bade mit 4 % Pb als Laktat und 4 % $(NH_4)ClO_4$, das nach Zusatz von Pappelholzauszug (durch 30 Min. langes Kochen von 5 g Sägespänen mit 20 ccm 50 %ig. Milchsäure) oder Aloe filtriert ist. Viel schlechter als Zusatz ist Pepton, noch schlechter Leim; wirkungslos sind Nelkenöl und Nicotin. Ebenso gut wie $(NH_4)ClO_4$ ist $NaClO_4$, fast ebenso gut Natriumnaphthalinsulfonat; schlechter sind $KClO_4$, H_2SiFl_6, Natriumäthylsulfat und $(NH_4)BFl_4$. Letzteres verlangt außerdem die Ggw. freier Säure. Sonst gilt dasselbe wie für das Formiatbad [S. 128]. D. des Pb 11.25. MATHERS u. COCKRUM. — Mit Oxalsäure im Ueberschuß versetzte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. scheidet unter Gas-Entw. fest haftendes Pb (ohne PbO_2) ab. A. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 508; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 118). — Mit Benzoesäure versetzte k. gesättigte Bleibenzoat-Lsg. (aus der mit 1.25 g Säure und 2.5 g Salz bereiteten h. Lsg., 1 l, scheidet sich in der Kälte etwas ab) liefert (mit 20 bis 30 Milliamp. [bei einem schätzungsweise 3 cm langen Kathodenstab]) unter H-Entw. einen mit den Fingern leicht knetbaren, nicht zerreiblichen, schwarzen und flockigen, u. Mk. aus verstrickten feinen langen Kristallhaaren bestehenden Nd. Zusatz von Kolloid verstärkt die H-Entw. und mit ihr die Kornverkleinerung. Namentlich wirken so Gummi arabicum und Albumin, nicht erheblich Tragant (je 2.5 g auf 1 l Lsg.). Gummi arabicum veranlaßt (30 bis 35 Milliamp.) das Niederfallen des Pb in schwammigen Flocken, die u. Mk. aus feinen in Brown'scher Bewegung befindlichen und (im Gegensatz zum kolloidfreien Prod.) leicht abbröckelnden Nadeln bestehen; Albumin (35 bis 40 Milliamp.) liefert Flocken ohne sichtbare Kristallstruktur. Der unter Zusatz von Tragant zum Elektrolyton (mit 25 bis 30 Milliamp.) erhaltene Nd. ist nicht wesentlich von dem aus kolloidfreier Lsg. entstehenden verschieden, der bei Ggw. von Dextrin ohne H-Entw. fallende blumenkohlartig, schwammig, knetbar, praktisch nicht bröckelnd, stellenweise metallisch grau glitzernd, aus mkr. Kristallen, die den aus dem reinen Elektrolyten erhaltenen ähneln. In der zusatzfreien Lsg. löst sich das Anoden-Pb ohne O-Entw. praktisch quantitativ vierwertig und geht in eine schmierige, klebrige, teilweise kristallinische organische Oxydationsverb. über, neben der sich sehr wenig PbO_2 bildet. Bei Ggw. von Gummi arabicum löst sich das Pb unter spurenweiser O-Entw. quantitativ zweiwertig und liefert die Anodenverb. Dagegen veranlaßt Albumin starke O-Entw., sodaß das vierwertig in Lsg. gehende Pb viel PbO_2 und wenig Anodenverb. bildet. Aehnlich wirkt Dextrin, aber unter sehr geringer O-Entw. Eine Mittelstellnng nimmt Tragant ein. MARC (*a. a. O.*, 434, 436, 439, 441). — Bei der Elektrolyse einer Lsg. mit 1.25 g Salicylsäure und 2.5 g Bleisalicylat in 1 l bedeckt sich die Anode sehr schnell mit einer in W. l. weißen Kristallhaut und entwickelt daher fast nur O. Bei Ggw. von Gummi arabicum (2.5 g in 1 l) ist die Haut erheblich dicker. Unter ihr findet sich in beiden Fällen eine braune, in HCl l. Schicht einer phenolartigen Verb. MARC (*a. a. O.*, 442). — Sulfonate: Blei-p-phenolsulfonat verhält sich ähnlich dem Boro- und Silicofluorid [S. 125]. Der günstigste Elektrolyt für das Bleicoulombmeter enthält in 1 l etwa 85 g Pb und ungefähr ebensoviel freie p-Phenolsulfosäure. Das Bleicoulombmeter arbeitet mit diesem Elektrolyten genau bei Stromdichten von 0.14 bis 4.9 Amp./qdm. (Bei 40° wird noch mit 7.0 Amp./qdm eine gut

wägbare Abscheidung erhalten.) Der Wirkungskreis dieses Coulombmeters läßt sich nicht so weit ausdehnen wie der des Coulombmeters mit Borfluorwasserstoffsäure, da nicht so viel Pb wie beim letzteren in Lsg. gebracht werden kann, denn das Bleisalz der p-Phenolsulfosäure ist viel schwerer l. als das der Bor- und der Silicofluorwasserstoffsäure. [Ueber den Kolloidzusatz s. oben.] FISCHER, THIELE u. MAXTED (*a. a. O.*, 350). Naphthalinsulfonat ist als Zusatz zu ameisensauren und essigsauren Elektrolyten [s. diese] benutzt worden.

α^3) *Alkalische Lösungen und basische Salze.* — Wird NaOH-Lsg. mit Pb-Anode elektrolysiert, so fällt auf der Kathode eine Abart des Pb, die in 1 Std. in gelbe Kristalle von PbO übergeht, SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1387); so gehen, wenn die Anode blank ist und so lange sie blank bleibt, $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen von ihr in Lsg. Erst wenn die Lsg. mit Pb gesättigt ist, tritt derselbe Vorgang wie an unangreifbaren Anoden ein. Wird eine auf diese Weise mit Pb gesättigte NaOH-Lsg. unter Anwendung von Pt-Anoden, die mit einer gleichmäßigen Schicht von PbO_2 überzogen sind, elektrolysiert, so nimmt die B. von PbO_2 bei gleich bleibender Temp. mit Zunahme der Stromdichte ab, indem schließlich ein gelber Nd. aus PbO von der Anode herabsinkt. Steigerung der Temp. begünstigt in hohem Grade die B. von PbO_2. Da neben PbO_2 auch PbO und O entstehen, läßt sich die Rk. nur durch Entladung PbO-haltiger Anionen erklären, und PbO_2 muß durch einen sekundären Vorgang entstehen. Da aber die Stromausbeute an PbO_2 und PbO über 100% beträgt, so muß man annehmen, daß nicht allein PbO_2''-, sondern in der Ueberzahl $HPbO_2'$-Ionen entladen werden. K. ELBS u. J. FORSSELL (*Z. Elektrochem.* 8, 760; *J. B.* 1902, 653). S. a. unter f, α). Lsgg. von $Pb(OH)_2$ in wss. NaOH setzen an der Anode Bleiperoxyd [s. a. dieses] ab, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 405), BEETZ (*Pogg.* 61, (1844) 209); nur anfangs in geringer Menge, die später verschwindet und einer Abscheidung von Metall in etwas voluminöser Form Platz macht. LUCKOW (I). Schwach alkal., konz. oder verd. Lsgg. geben viel PbO_2 neben Metall, stark alkal. kein PbO_2. SCHUCHT (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 488). Aus alkal. Lsg. $[Pb(ONa)_2]$ können, wie aus anderen Lsgg., zusammenhängende Pb-Platten abgeschieden werden, wenn nicht zu viel OH'-Ionen zugegen sind, die Kathoden-Fl. gut durchgerührt und für Nachlieferung von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen durch Anwesenheit von $Pb(OH)_2$ als Bodenkörper gesorgt wird, damit der Kathodenraum an $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht verarmt, was ein Ansteigen der Klemmenspannung, Entw. von H und B. von Bleischwamm zur Folge haben würde. Bei starkem Zusatz von NH_3 kann man ebenfalls zusammenhängendes Pb erhalten. L. GLASER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 383). So läßt sich ein dichter Nd. von halbwegs meßbarer Dicke nicht erhalten. A. G. BETTS (*Bleiraff. durch Elektrolyse*, übersetzt von V. ENGELHARDT, *Halle* 1910, 8). Reiche Lsgg. von PbO und $PbSO_4$ in h. konz. NaOH liefern (mit C-Anoden) große Pb-Blätter, die zuweilen von der Kathode abfallen. Verarmt die Lsg. an Pb, so wird der Nd. schwammiger. Das Pb aus sehr schwacher Lsg. schwimmt auf ihr. Bei Ggw. von Zn fällt etwas unter 1.7 Volt nur Blei. CH. H. BURLEIGH (*Electrochem. Ind.* 2, (1904) 355). Die h. konz. Lsg. von PbO in NaOH scheidet (Pt-Anoden) Bleischwamm ab. O. W. BROWN u. A. R. NEES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870). — Aus der Lsg. des mit überschüssigem Na_2HPO_4 erhaltenen Nd. in NaOH fällt dichtes Pb, das quantitativ bestimmt werden kann. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* 24, (1887) 428). Die Lsg. des $Pb_2P_2O_7$ in $(NH_4)_2CO_3$ läßt zugleich PbO_2 auf der Anode und Pb auf der Kathode fallen, letzteres umso weniger, je stärker alkal. die Lsg. und je kleiner die Stromstärke ist. Vollständig ließ sich die Pb-Abscheidung nicht vermeiden. A. BRAND (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 595). — Elektrolyse karbonathaltiger Lsgg. kann zur Darst. von Bleiweiß dienen. [Näheres bei diesem.] — Eine an freiem Alkali arme Lsg. von Bleitartrat (oder auch Acetat) in NaOH setzt an der Anode PbO_2,H_2O [s. dieses] ab. WERNICKE (*Pogg.* **139**, (1870) 143; **141**, (1870) 111). Bei Ggw. von überschüssigem Alkaliacetat in der alkal. Tartrat-Lsg. fällt dichtes Pb, das so quantitativ bestimmt werden kann. G. PARODI u. A. MASCAZZINI (*Gazz. chim. ital.* 8, (1878) 169; *Z. anal. Chem.* 18, (1879) 588). [S. a. ROOT unter c),

S. 117.] Zum Verbleien von Fe und Stahl ist die gemischte Lsg. von $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ geeignet, zu der KOH oder NaOH bis zum Klarwerden und Salicylsäure (5% vom Gew. des Bleisalzes) gesetzt sind, Q. Marino u. C. Bowen (*Engl. P.* 130302, 29. 4. 1918); oder die Lsg. von $Pb_3(PO_4)_2$ oder $Pb_2P_2O_7$ in KOH, zu der Ammoniumtartrat, -salicylat oder -citrat gesetzt ist. Q. Marino (*Engl. P.* 130446, 25. 7. 1918). — Eine Lsg. mit 0.1 bis 0.2 g Pb, 0.7 g Ammoniumlaktat, 1 bis 2 ccm NH_3 (D. 0.96) und 2 g $(NH_4)_2SO_4$ [in wohl 120 bis 130 ccm] scheidet Bleischwamm ab. Jordis. — Eine Lsg. von $Pb(SCN)_2$ in KOH ist zum Ueberziehen von Pt-Drahtnetz mit Pb geeignet. Th. P. Mc Cutcheon (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1446). — Ueber die Elektrolyse einer zuckerhaltigen $Pb(ONa)_2$-Lsg. s. bei der Darst. des Pb, Nachträge. — Als Elektrolyt für die Abscheidung des Pb eignen sich wss. Lsgg. der krist. basischen Pb-Salze von N-O-Säuren, besonders basische Nitritnitrate, die durch längere Erwärmung von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit Pb erhalten werden, bei Zusatz von Eichenrindengerbsäure im Ueberschuß und von leitenden Pb-Salzen, vorzugsweise $Pb(NO_3)_2$. Bei Anwendung von Bleiglanz als Anode (mit Diaphragma) können hohe Stromdichten bei niedrigen Spannungen benutzt werden. J. Matuschek (*D. R.-P.* 239222, 1. 6. 1910).

α^4) *Allgemeine Wirkung von Zusatzstoffen.* — Im besondern s. unter α^1), α^2), α^3). — Leim wirkt gut in Lsgg. von $Pb(ClO_4)_2$, auch von $PbSi_2Fl_6$ und $Pb(BFl_4)_2$, befriedigt nicht in $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Nelkenöl ist der beste Zusatz zu $Pb(ClO_4)_2$, in $PbSi_2Fl_6$ anscheinend so gut wie Leim, wertlos für $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Wss. Auszug von Pappelholz macht die Abscheidungen aus Acetatbädern ausgezeichnet, eignet sich wenig für $Pb(NO_3)_2$. Aloe ist der beste Zusatz für Nitrat- und Acetatbäder, während der mit ihm versetzte $Pb(ClO_4)_2$-Elektrolyt auf der Kathode Auswüchse liefert. Mathers u. Mc Kinney.

α^5) *Nichtwäßrige Lösungen.* — Die Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in Pyridin gehorcht dem Faradayschen Gesetz, L. Kahlenberg (*J. Phys. Chem.* **4**, 349; *J. B.* **1900**, 118); ist kein Elektrolyt. A. W. Speransky u. E. G. Goldberg (*J. russ. phys. Ges.* **32**, 797; *J. B.* **1900**, 118). Die gesättigte Lsg. von $PbCl_2$ in Formamid (etwa 4% Pb) scheidet durch 0.1 Amp./qdm. (0.2 Volt) silbergraues Pb fest auf der Kathode ab, die von $Pb(NO_3)_2$ (31% Pb) stärker kristallinisches und weniger fest haftendes. Im ersteren Falle erhält man keine Kristalle nur bei Luftzutritt. Ist er zu reichlich, so wird der Nd. pulvrig. Ist er ausgeschlossen, so ist der Nd. von feinen Kristallen bedeckt. Die Zunahme des Gew. der Kathode ist kleiner, die Abnahme der Anode größer als die Theorie verlangt (0.21 und 0.30 g gegen 0.22). Die Ergebnisse entsprechen dem Faraday'schen Gesetz, wenn die Lsg. mit Pb geschüttelt und in H elektrolysiert wird. H. Röhler (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 425).

β) *Mechanische Massnahmen.* — Unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten läßt sich die Fällung des Pb bereits in 10 bis 40 Minuten beenden. A. Fischer u. R. J. Boddaert (*Z. Elektrochem.* **10**, 553; *J. B.* **1904**, 365). Die beschleunigte Metallfällung unter dem Einfluß bewegter Elektrolyte ist auf die von Nernst gegebene Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und die von Brunner dazu angestellten experimentellen Unterss. zurückzuführen. R. Amberg (*Z. Elektrochem.* **10**, 853; *J. B.* **1904**, 365). Fällung des Pb als $Pb(NO_3)_2$ in salpetersaurer Lsg. an einer sich schnell drehenden Anode (500 bis 600 Umdrehungen in der Minute) bei Fr. F. Exner (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 896; *J. B.* **1903**, 269). Pb läßt sich mittels sich drehender Anode von Ag in salpetersaurer Lsg. trennen, von Cu nicht. D. S. Ashbrook (*J. Am. Chem. Soc.* **26**. 1283; *J. B.* **1904**, 366). Abbildung und Beschreibung von Dreh-Elektroden bei F. M. Perkin (*Electro-Chem.* **3**, 22; *Chem. N.* **88**, 102; *J. B.* **1903**, 265).

γ) *Verunreinigungen im Elektrolyten.* — Sobald Metalle mit kleinerer Ueberspannung die Pb-Elektroden verunreinigen, tritt H-Entw. auf. Diese Metalle sind deshalb dem Kathodenraum sorgfältig fern zu halten. J. Tafel (*Z. physik. Chem.* **34**, 187; *Ber.* **33**, 2209; *J. B.* **1900**, 119). Bei der elektrolytischen Pb-Best. aus salpetersaurer Lsg. [vgl. unter α^1)] werden in Ggw.

von H_2SO_4, H_2SeO_4 und CrO_3 zu hohe Ergebnisse erhalten. Bei zweimaliger Fällung des PbO_2 ist die Best. richtig. Man löst das gewogene PbO_2 in HNO_3 unter Zusatz von wenig Oxalsäure und wiederholt die Elektrolyse. Bei Ggw. von As_2O_5 oder P_2O_5 ist die Fällung unvollständig. Um eine Trennung zu erzielen, muß man das Pb zuerst als Metall, dann als PbO_2 fällen, doch ist dies umständlich und daher nicht empfehlenswert. Der bei der ersten Fällung erhaltene Pb-Schwamm muß sehr gut ausgewaschen werden, da sonst durch Zurückhalten von Alkali die Best. als PbO_2 zu hoch ausfällt. In derselben Weise wie von As muß Pb auch von Sb getrennt werden. Sowohl As wie Sb müssen fünfwertig vorhanden sein. Bei Ggw. von Chlorid oder Jodid werden die Ergebnisse zu hoch. Bei Ggw. aller übrigen Metalle, außer Cu, erhält man unsichere, meist zu hohe Zahlen. Die Bestt. sind nur zuverlässig, wenn sich bei zweimaliger Fällung das Gew. des PbO_2 nicht wesentlich ändert. G. VORTMANN (*Ann.* **351**, 283; *C.-B.* **1907**, I, 1513). Die elektrolytische Best. in phosphorsauren Lsgg. läßt sich neben As und Se nicht durchführen, da H_3PO_4, As und Se auf das an der Anode gebildete PbO_2 teils reduzierend teils lösend einwirken. Wendet man jedoch in Ggw. freier H_3PO_4 Mercuronitrat an, so läßt sich das Pb quantitativ als Amalgam fällen. H. ALDERS u. A. STÄHLER (*Ber.* **42**, 2685; *C.-B.* **1909**, II, 753). Bei der elektrolytischen Trennung des Pb von Cu und Bi scheidet sich Pb und ein Teil des Bi an der Anode, Cu und der Rest des Bi an der Kathode ab. H. J. S. SAND (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 26; *J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C.-B.* **1907**, I, 1460). Pb und Mn können in stark salpetersaurer Lsg. (8.5 Amp. 4.5 Volt) getrennt werden. Jedoch enthalten die Ndd. von PbO_2 stets Spuren von Mangan. I. H. BUCKMINSTER u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1471; *C.-B.* **1911**, I, 37).

δ) *Schmelzfluß-Elektrolyse.* — Die geschm. Bleihaloide haben zwei Zers.-Punkte, von denen der obere der schärfere ist und der Dissoziation in $PbX^{\cdot} + X'$, der untere der reversiblen Zers. in $Pb^{\cdot\cdot}$ und X' entspricht. Nur aus seinem Temp.-Koeffizienten läßt sich angenähert die B.-Wärme des Haloids ber. Die Zers.-Punkte (zwischen C-Elektroden) sind für $PbCl_2$ 1.254 Volt (bei 634°) und 0.85 (608°), für PbJ_2 (495°) 0.705 und 0.396. Der erste Zers.-Punkt des $PbBr_2$ ist bei 645° mit 0.22 Volt zu niedrig im Vergleich zu $PbCl_2$ (0.290) und PbJ_2 (0.820), wohl wegen Angriffs der Anode. CH. C. GARRARD (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899) 214; *Z. anorg. Chem.* **25**, (1890) 273). — Zersetzungsspannung von geschm. $PbCl_2$ bei 637° 1.2 Volt. R. LORENZ (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 284 [I]). Bei $PbCl_2$ nimmt die Stromausbeute von 96 % auf 0 % ab zwischen den Tempp. 540° bis 950°. Hohe Stromdichte begünstigt sie. Bei hohen Tempp. entstehen um die Kathode herum schwarze Nebel von Blei. A. HELFENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 255). Im V-Rohr wird die Bleiabscheidung praktisch Null, wenn die Stromstärke auf 0.05 Amp. und die Spannung auf 0.6 Volt gefallen ist. Die Cl-Ausbeuten an der Anode entsprechen nur bei höhern Stromdichten den Pb-Ausbeuten. Im cylindrischen Troge verläuft die Elektrolyse wie im V-Rohr. A. APPELBERG (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 36). Die bei den meisten Schmelzflußelektrolysen auftretenden Metallnebel sind nach optischen Unterss. keine Suspensionen, sondern wirkliche Lsgg. G. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* **28**, 1; *J. B.* **1901**, 128; *C.-B.* **1901**, II, 569). Man kann sie als Anlagerungen von Pb (Molekülen oder Molekülkomplexen) an freies $PbCl_2$ betrachten. R. LORENZ, G. v. HEVESY u. E. WOLFF (*Z. physik. Chem.* **76**, (1911) 732). [Ueber ihre Natur s. a. unter $PbCl_2$.] Das Metall löst sich in der Schmelze und wandert zur Oberfläche, wo es verdampft; infolgedessen wird die schwarze Schmelze nach Stromöffnung allmählich wieder klar. Während der Elektrolyse werden die Metallnebel außerdem durch das von der Anode her wandernde Cl oxydiert. Das erste abgeschiedene Pb löst sich schnell im Elektrolyten. Der Lösungsvorgang verlangsamt sich, bis zwischen dem Lösungsvorgang einerseits und der Verdampfung nebst der Chlorierung andererseits Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Bei höherer Temp. ist die Diffusion beschleunigt und der Verlust nimmt

zu. Bei höherer Stromdichte übersteigt die Abscheidung mehr und mehr den Verlust. Da die Diffusion durch die infolge der Gasabscheidung entstehende Rührung erhöht wird, so ist der Verlust um so kleiner, je weniger vom Elektrolyten durch das Gas berührt wird. Die Ausbeute nimmt also mit der Entfernung der Elektroden zu. HELFENSTEIN. Nicht nur das diffundierende und in dem Schmelzflusse gel. Halogen vermindert, indem es an die Kathode gelangt, dort die Stromausbeute, sondern auch die Dampfspannung des Metalls kommt inbetracht. Die Stromausbeute ändert sich nicht nur mit der Temp., sondern, wenn diese gleich bleibt, auch mit der Stromdichte. Bei völliger Trennung der Elektrodenräume erhält man quantitative Ausbeute und richtige Polarisationswerte. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 99, 101). Kapselt man die Elektroden vorher in Glasröhren ein, so erlangt die mech. Bewegung der Schmelze einen kleinsten Wert, und man kann es auf eine Stromausbeute von 99.98 % bringen. HELFENSTEIN. Vgl. LORENZ (I, 282, 284). Beimengung von PbO zum $PbCl_2$ beeinflußt die kathodische Ausbeute nicht. Frische Kohlenelektroden nehmen Cl auf, sodaß die Stromausbeute an der Anode zuerst wesentlich kleiner als die an der Kathode ist. AUERBACH. — KCl-Zusatz zum Elektrolyten bringt die Metallnebel zum Verschwinden, vollständig bei 1 Mol KCl : 2 Molen $PbCl_2$, weil die Löslichkeit des Pb im $PbCl_2$ vermindert wird, LORENZ, v. HEVESY u. WOLFF, weil die Oberflächenspannung des geschm. Pb gegen das geschm. $PbCl_2$ beträchtlich gesteigert wird und mit wachsender Oberflächenspannung die B. von Metallnebeln abnimmt. R. LORENZ u. A. LIEBMANN (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 459). Das bei etwa 430° erstarrende eutektische Gemisch KCl-$PbCl_2$ liefert eine klare Schmelze und fast die ber. Stromausbeute. Aehnlich verhält sich NaCl-$PbCl_2$. $FeCl_3$ verringert die Pb-Ausbeute. APPELBERG. — Bei $PbBr_2$ wächst (bei Best. der Zers.-Spannung) zunächst die Stromstärke, fällt dann (unter Zunahme der Spannung) schnell, steigt wieder und fällt nochmals. Der starke Abfall rührt von einem Angriff der C-Anode her, der bei $PbCl_2$ und PbJ_2 nicht eintritt. GARRARD (215). Die Stromausbeute beträgt bei 480° und 1 Amp. 99.94 %. HELFENSTEIN. Ist α die Ausbeute, e die wahre, und e' die gefundene Polarisation, so gilt die Gleichung $e'/e = \alpha$. Diese Beziehung läßt sich am besten an $PbBr_2$ bestätigen. LORENZ. — Bei PbJ_2 nimmt die Ausbeute mit steigender Temp. zunächst ab. Von 600° bis 800° steigt sie wieder und fällt dann bis 900°. Vielleicht bildet sich PbJ_4. HELFENSTEIN. Das läßt sich analytisch nicht bestätigen; vielleicht löst sich das abgeschiedene J in der Schmelze. AUERBACH. Die schlechten Ausbeuten kommen dadurch zustande, daß Gegenströme entstehen, und daß aus dem Leiter II. Klasse ein solcher I. Klasse wird. Gute Ausbeuten werden nur erzielt, wenn der Widerstand des Elektrolyten nicht zu klein ist. F. QUINCKE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 220; vgl. *Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 52). Stromverluste entstehen dadurch, daß Anodenprodukte zur Kathode, Kathodenprodukte zur Anode diffundieren und depolarisierend wirken. Die Größe des Widerstandes hat nichts damit zu tun, denn bei den verschiedensten Widerständen können gute Ausbeuten erzielt werden. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 222).

f) *Elektroden.* — S. a. unter e, α). — α) *Anode.* α^1) *Pb als Anode.* — Der Angriff einer Pb-Anode in wss. NaOH [vgl. S. 131] ist stark abhängig von Temp., Konz. und Stromdichte. Er ist sehr klein bei 20° und 2.5 Amp./qdm, fast 100 % des ber. bei 60° und 75°, mit einem wahrscheinlichen Höchstwert bei 15.2 %, niedriger bei geringerer und höherer Konz.; etwas über 100° (sodaß etwas Pb˙ gel. wird) bei 0.16 Amp. und 3.8 % (bei

20°, 60° und 75°). Mit wachsender Stromdichte nimmt der Angriff bei 20° ab, bei 60° und 75° erst von 1 Amp. ab. Entsprechend beträgt das Anodenpotential bei kleinern Stromdichten +0.285 Volt und sinkt zwischen 2.81 und 3.75 Amp. plötzlich auf —1.317 Volt. O. W. Brown, C. O. Henke u. L. T. Smith (*J. Phys. Chem.* 24, (1920) 367). Legt man an eine Pb-Anode in 10%ig. NaOH wachsende Spannungen, so wird sie schon von 0.5 Volt ab (0.005 Amp. auf 2 qcm, EMK. 0.790 Volt, Anodenpotential —0.467 Volt) sichtlich dunkler und bei etwa 0.9 Volt (0.09 bis 0.04 Amp., 0.596 Volt, bis —0.273 Volt) ziemlich schnell blauschwarz mit samtweichem Ton und opaleszierendem Aussehen. Der Ueberzug besteht aus Pb, dem etwas PbO beigemengt ist. Sein Aussehen ändert sich bis 1.2 Volt nicht wesentlich; nur wird schließlich die EMK. 0.220 und das Anodenpotential +0.103. Steigt die Spannung über 1.2 bis 1.3 Volt und das Anodenpotential auf 0.2 bis 0.3 Volt, so bildet sich teilweise PbO_2. Zur Herst. der Blauschwarzfärbung ist 1%ige und 50%ige NaOH ungeeignet. Wäscht man die Schicht mit W., A. und Ae., so wird sie bald grün. Ihr Potential ist stärker negativ als vor dem Polarisieren (—0.23 und —0.17 gegen —0.15 Volt) und nimmt allmählich wieder ungefähr den ursprünglichen Wert an. W. Lust (*Ueber das anodische Verhalten von Pb und Bi in verschiedenen Elektrolyten, Dissert., München* [*Techn. Hochsch.*], *Nürnberg* **1919**, 13, 44, 48). — Macht man Pb in $NaNO_3$-Lsg. (0.9%ig.) zur Anode (1 Std. bei 3.6 Amp./qdm), so löst sich etwas mehr als die ber. Menge, aber zu wenig, als daß Lösen in einwertiger Form anzunehmen wäre. In der alkal. werdenden Fl. bildet sich viel Nitrit. Ein weißer Nd. fällt. An der Anode entsteht ein leicht entfernbares dunkelgraues Oxyd, an der Kathode Schwammblei. G. R. White (*J. Phys. Chem.* 15, (1911) 763). — Pb überzieht sich in H_2SO_4 und in NaOH leicht mit PbO_2 bei mäßigen Stromdichten und zeigt dann bei allen ein starkes positives Potential gegen eine O-Elektrode. E. Newbery (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 1073). In H_2SO_4, die viel stärker als 80%ig ist, kann Pb nicht als Anode benutzt werden, weil es sich mit einer isolierenden Schicht von $PbSO_4$ bedeckt. Newbery (1067). — In $Na_2S_2O_8$ und $NaC_2H_3O_2$ scheint Pb anodisch einwertig in Lsg. zu gehen. N. M. Bell (*Trans. Faraday Soc.; Met. Chem. Engng.* **13**, (1915) 500). — In Na_2CO_3-Lsg. entsteht auf der Anode gut leitendes PbO_2, bei Ggw. von NaCl schlecht leitendes $PbCl_2$, bei Ggw. von zu viel Essigsäure $PbCO_3$ unter Lösen der Anode und Abbröckeln des PbO_2. K. Elbs u. E. Stohr (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 531). In Ggw. von $NaClO_3$ entsteht zunächst $PbCO_3$, dann (unter steigender Stromstärke und Spannung) PbO_2. A. Isenburg sowie G. Just (*Z. Elektrochem.* 9, 275, 547; *C.-B.* **1903**, I, 1112; II, 416). — In HCl bildet sich nur bei niedriger an die Anode gelegter Spannung (0.3 Volt) ein dunkler Hauch, bald $PbCl_2$. Lust (30). In. n. $HClO_3$ scheidet sich an einer 12 qcm großen Bleianode (Kathode halb so groß) bei 0.4 Volt Klemmenspannung (0.35 Amp., EMK. 0.432 Volt, Anodenpotential —0.109 Volt) $PbCl_2$ ab, blättert von 0.7 Volt (0.95 bis 1.03 Amp., 0.410, —0.087 Volt) an ab und macht einem dunkelschwarzen fest haftenden, luftbeständigen Ueberzug Platz. Bei gebrauchten Lsgg. und höherer Spannung wird die Anode ohne B. von $PbCl_2$ und Färbung stark angegriffen. Ein fest haftender und schön gefärbter Ueberzug entsteht auch in 0.5 n. $Pb(ClO_3)_2$, schlechter in 0.25 n., schlammartig in n. Lsg. Gemenge von $Pb(ClO_3)_2$ und $HClO_3$ sind unzweckmäßig, wenn auch kein $PbCl_2$ entsteht und ein an $Pb(ClO_3)$ 0.5 n., an $HClO_3$ 0.1 n. Elektrolyt schon bei 0.3 Volt einen schönen schwarzen Ueberzug gibt. Zusatz von ziemlich viel HCl zu $HClO_3$ (16 ccm von D. 1.175 zu 1 l n. Lsg.) verbessert die B. des Ueberzugs, der sich unter $PbCl_2$ bildet. Lust (21, 8). In n. $NaClO_3$ arbeitet das Pb als reine Lösungselektrode. Sind 10% NaOH zugegen, so entsteht bei 0.9 bis 1.4 Volt Klemmenspannung (2 qcm große Anode, 0.08 Amp., —0.317 bis +0.093 Volt Anodenpotential) ohne B. von $PbCl_2$ ein tiefschwarzer Ueberzug, der bei höherer Spannung (namentlich 2 Volt, Anodenpotential +0.635) PbO_2-haltig wird. Lust (7, 12). In n. $HClO_4$ ist Pb Lösungselektrode (keine

B. von $PbCl_2$). LUST (11). — In 3.5 n. Essigsäure und n. $NaC_2H_3O_2$ zeigt die Anode keine Veränderung. In ammonikalischer $(NH_4)_2H_4C_4O_6$-Lsg. ist sie bis 1.4 Volt Lösungselektrode; bei 1.5 Volt (Anodenpotential + 0.502) erscheint ein bräunliches Häutchen von PbO_2. Dies tritt früher in neutraler Lsg. auf. LUST (18) — In n. H_2SiFl_6 zeigt sich bei 0.7 Volt (Anodenpotential − 0.123) eine grauschwarze Färbung, die fast gleichzeitig von weißem $PbFl_2$ überdeckt wird. Seine Menge nimmt mit steigender Spannung zu. Die kleinen Potentiale sind typische Lösungspotentiale. LUST (17).

α^2) *Blei(4)-oxyd-Anode.* — Der bei Elektrolyse von Bleisalz-Lsg. an platinierten Anoden fallende Nd. entspricht nicht der Formel PbO_2. Aus genügend konz. Lsgg. scheidet sich auf der Anode zunächst eine Schicht von PbO_2 ab, die in dem Maße, wie der Pb-Gehalt des Bades abnimmt, von höheren Oxyden bedeckt wird. Der analytische Faktor des Pb schwankt mit der Konz. des Pb im Bade. A. HOLLARD (*Compt. rend.* **136**, 229; *C.-B.* **1903**, I, 560). Anders verhalten sich blanke Pt-Anoden. Der analytische Faktor ist zwar auch niedriger als der theoretische und zeigt demnach die Ggw. höherer Oxyde an, hat jedoch den gleich bleibenden Wert 0.853. An platinierten Anoden kann man größere Mengen Pb abscheiden. A. HOLLARD (*Compt. rend.* **138**, 142; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 239; *C.-B.* **1904**, I, 499). Nach FR. PETERS (*Angewandte Elektrochemie, Wien, Pest, Leipzig* **1898**, II, 176) sind die von A. CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 163) empfohlenen mattierten Anoden glatten vorzuziehen. Der H_2O-Gehalt des anodisch fallenden Bleiperoxyds ist bei Ggw. von viel freier HNO_3 oder von wenig Alkali im Elektrolyten gering, bei umgekehrten Konzz. verhältnismäßig hoch. SCHUCHT (*a. a. O.*, 490). Nach dem Kochen mit W. und A. wird auf 180° erhitzt, um die Peroxydhydrate zu zerstören. H. NISSENSON u. H. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 760). Bei der elektrolytischen Best. des Pb als PbO_2 erhält man verschiedene Werte, weil PbO_2 bei etwa 200° Feuchtigkeit absorbiert, die durch Erhitzen in trockner Luft nur sehr langsam wieder vertrieben werden kann. Erst bei etwa 230° ist in einer Dampfatm. eine Gewichtszunahme nicht mehr zu beobachten. Am besten erhitzt man die Anode mit dem Nd. in trockner Luft möglichst schnell auf diese Temp. Die Anwendung höherer Temp. ist gefährlich, weil PbO_2 schon bei 300° nicht mehr beständig ist; hierbei tritt wahrscheinlich Zers. unter B. eines sog. falschen Gleichgewichts ein. H. J. S. SAND (*Chem. N.* **100**, (1909) 264; *C.-B.* **1910**, I, 383). Die zu hohen Werte von PbO_2, die man öfters erhält, sind wohl dadurch zu erklären, daß das beim Verbrennen von Leuchtgas aus dessen S-Verbb. entstehende SO_2 mit dem PbO_2 an der Elektrode $PbSO_4$ bildet, was bei einem Unterschied in den Formelgewichten von 238.9 : 330.99 schon recht merkliche Fehler veranlaßt. [Ueber einen Trockenschrank, durch den dieser Uebelstand vermieden wird s. Original.] W. BÖTTGER (*Z. angew. Chem.* 22, 1548; *C.-B.* **1909**, II, 1289). — Ueber eine aus gepreßtem PbO_2 bestehende Elektrode mit einem an der Arbeitsfläche angeordneten elektrolytisch hergestellten Ueberzug von PbO_2 s. M. STEFANI (*D. R.-P.* 231583, 2. 4. 1909). Elektrode für galvanische Elemente mit darin eingebetteten nicht angreifbaren Leitern in Drahtform. F. KRIEGER (*D. R.-P.* 207706, 7. 6. 1908; *Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 28). Um die Spannungen, die leicht im Nd. entstehen und die ein Reißen des PbO_2 zur Folge haben können, möglichst zu verringern, müssen die Bedingungen, unter denen der Nd. entsteht, an jeder Stelle möglichst gleichmäßig sein. Am leichtesten läßt sich dies bei zylindrischem Querschnitt des Grundkörpers erzielen, wobei es außerdem vorteilhaft ist, den zylindrischen Grundkörper während der Fällung um seine Längsachse zu drehen, um jeden Entfernungsunterschied zwischen den Elektroden auszugleichen. Als Grundkörper kann man z. B. einen straff gespannten feinen Eisendraht oder einen Kohlestift verwenden. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 206329, 10. 11. 1905; *Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 554). Soll der Leiter, auf dem das PbO_2 niedergeschlagen wird, dauernd in der Elektrode bleiben, so empfiehlt es sich, ihn aus Glas, Porzellan, Steinzeug oder ähnlichen Nichtleitern herzustellen. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 207257, 25. 8. 1906; *Z. Elektrochem.*

15, (1909) 666). Zu einem besonders geeigneten Material für die Anode eines galvanischen Elements (mit HNO_3 als Elektrolyt) gelangt man, wenn man PbO_2 elektrolytisch unter gewissen Vorsichtsmaßregeln darstellt, in feuchtem Zustande mahlt und mit oder ohne Zusatz von Graphit in Formen unter hohem Druck preßt. H. TROG (*Z. Elektrochem.* **15**, 255; *C.-B.* **1909**, I, 1635). — Soll die PbO_2-Elektrode bienenwabenähnlich werden, so schlägt man aus viel freie $HClO_4$ enthaltender $Pb(ClO_4)_2$-Lsg. auf der Anode zunächst eine dichte, gleichmäßig dünne Schicht nieder und erhöht dann die Stromstärke um ein Vielfaches. H. BARDT (*D. R.-P.* 325154, 23. 9. 1919). — Bei der Entladung von Bleianoden treten Knick- oder Haltepunkte auf, die den EMKK. verschiedener Pb-O-Verbb. entsprechen. Bei der Entladung des Bleisammlers mit gleich bleibender Stromstärke werden diese Punkte verwischt, weil mehrere Vorgänge gleichzeitig verlaufen können. R. LORENZ u. E. LAUBER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 157). — Eine PbO_2-Anode ermöglicht die elektrol. Oxydation der HJO_3 zu HJO_4, E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER (*Ber.* **35**, 2652; *C.-B.* **1902**, II, 621); begünstigt die Oxydation von $Cr_2(SO_4)_3$ zu CrO_3. E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 863; *C.-B.* **1906**, I, 178). Elektrolytische Oxydation des Naphthalins, der α-Naphthalinmonosulfosäure und ihrer Na-Salze, der β-Naphthalinmonosulfosäure und der 1,2,4-Amidonaphtholmonosulfosäure an Anoden aus mit PbO_2 überzogenem Pt in Aceton, Eisessig, Eisessig und Natriumacetat, Eisessig und H_2SO_4: A. PANCHAUD DE BOTTENS (*Z. Elektrochem.* **8**, 673; *J. B.* **1902**, I, 201). Enthält bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper die Na_2CO_3-Lsg. im Anodenraum Cl, so bildet sich an der Anode statt des gewünschten PbO_2-Ueberzuges eine Kruste von PbO_2, $PbCl_2$ und $PbCO_3$. Wandert $NaC_2H_3O_2$ aus der Kathodenfl. in die Anodenfl., so löst sich die Pb-Anode auf, und von der Anode abgeblätterte PbO_2-Teilchen haften in den Poren des Diaphragmas und arbeiten als Zwischenelektroden. K. ELBS u. E. STOHR (*Z. Elektrochem.* **9**, 531; *J. B.* **1902**, 193; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1905) 609).

α^3) *Bleisulfid als Anode.* — In saurer Lsg. geht der metallische Bestandteil der Elektrode in Lsg. Der S bleibt bei kleinen Stromdichten als Ueberschuß an der Anode hängen; bei größeren Stromdichten entsteht durch Oxydation an der Anode H_2SO_4. In alkal. Lsg. wird das Metall in das Hydroxyd übergeführt und der S durch alle Oxydationsstufen bis zu H_2SO_4 oxydiert. I. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 49). Die PbS-Elektrode ist keine umkehrbare Bleielektrode zweiter Art. P. P. LEBEDEW (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 894).

β) *Kathode.* β^1) *Blei-Kathode.* — Für das feste Haften von Elektrolyt-Metall an Metallkathoden ist ihre Reinigung die Hauptsache. Reinigung mit Säuren ist oft nicht angebracht, weil Säurereste leicht in den Metallporen hängen bleiben, dort H entwickeln und so zu schlechten Ndd. Anlaß geben. Elektrolytische Reinigung ist besser. Sie reduziert die anhaftenden Oxyde und hebt die Verunreinigungen mechanisch ab. Man darf das gereinigte Metall nicht der Luft aussetzen, auch nicht ohne Strom in einer Fl. liegen lassen. Die physikalische Oberflächenbeschaffenheit ist von großem Einfluß. C. F. BURGESS u. C. HAMBUECHEN (*J. Phys. Chem.* **7**, 409; *J. B.* **1903**, 192). — Ueber die Reduktion von As_2O_3 an Kathoden aus Pb im Vergleich zu der an andern Metallen s. W. THOMSON (*Chem. N.* **99**, 157; *C.-B.* **1909**, I, 1462). — Bleikathoden sind in vielen Fällen geeignet bei der Reduktion organischer Verbb. Die meisten Ketone liefern in schwefelsaurer Lsg. Gemische von Pinakonen und Alkoholen. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* **7**, 644; *J. B.* **1901**, 820). Aceton wird gleichzeitig zu Pinakon und Isopropylalkohol reduziert. E. MERCK (*D. R.-P.* 113719, 10. 9. 1899; *C.-B.* **1900**, II, 794). Bei der elektrol. Reduktion des Acetons in schwefelsaurer Lsg. scheint der Verlauf der Elektrolyse ein ähnlicher zu sein wie an Hg-Kathoden. Die Kathode überzieht sich mit geringen Mengen eines braunroten Oeles, das sich in seiner Ae.-Lsg. schnell unter Abscheidung eines weißen Pb-haltigen Nd. zers. J. TAFEL (*Ber.* **39**, (1906) 3626; *C.-B.* **1907**, I, 18). Zur Reduktion organischer Verbb. (Nitrobenzol zu Anilin, Kaffein zu Desoxykaffein) wird der ganze Kathodenraum nicht mit Pb-Pulver, sondern mit Bleiwolle, die mit einer Schicht schwammigen Bleis

bedeckt ist, angefüllt. Das lockere Gefüge und die Anfüllung des ganzen Kathodenraumes macht die Kathode besonders wirksam. C. N. OTIN u. G. WÄSER (*D. R.-P.* 235955, 20. 3. 1910; *C.-B.* **1911**, II, 240). Bei der Reduktion des Azobenzols an Pb-Kathoden folgt Pb gleich auf Hg, das am besten reduziert. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **7**, 300; *Z. physik. Chem.* **34**, 641; *J. B.* **1900**, 119). Bei der Reduktion des Kaffeins in schwefelsaurer Lsg. gibt Pb neben Hg die beste Stromausbeute. Mit Bleischwamm überzogene Kathoden bewähren sich besonders gut. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* **34**, 187; *Ber.* **33**, 2209; *J. B.* **1900**, 119). Sie reduzieren nicht stärker als polierte, sind nur gegen sehr kleine Verunreinigungen des Elektrolyten mit Cu (aus dem käuflichen Caffein stammend) wesentlich weniger empfindlich. J. TAFEL u. K. NAUMANN (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 750). Die mechanische Beschaffenheit der Bleioberfläche ist von großem Einfluß auf den Verlauf der Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen. Die stärkste Reduktions-Wrkg. wird am sichersten durch Ueberziehen der Kathode mit einer Bleischwammschicht erreicht. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 191 [I]). Dies gilt namentlich für die Ueberführung der Succinimids in Pyrrolidon. Bei 50 g in 1 l läßt sich in 20%ig. H_2SO_4 durch 0.1 Amp./qcm ein Nutzeffekt von 67 bis 68% erreichen, während er an rauhem Pb anfangs 8.6% beträgt. Er steigt an letzterm während der Elektrolyse längere Zeit stark an durch eine allmählich tiefer greifende Selbstpräparierung der Kathode. Die reduzierende Kraft einer Bleikathode wächst beim Succinimid mit der Konz. der H_2SO_4 bis zu einer 60%ig., um dann wieder zu fallen. Letzteres tritt bei Kaffein schon von 10 bis 30%ig. H_2SO_4 ab auf. J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 433); J. TAFEL (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 120 [III]). Das Potential der Pb-Kathode wird durch Kaffein, mehr noch durch Succinimid und Pyrrolidon erhöht. Dies erfolgt für Succinimid an rauhen und glatten Kathoden dauernd. An Bleischwammkathoden tritt erst ein Absturz, dann ein deutlicher Anstieg auf. Bei gleich bleibender Stromstärke und Kaffeinkonz. ist das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Reduktion verbrauchten Stromanteils. TAFEL u. NAUMANN (728, 752); TAFEL u. EMMERT; TAFEL (III, 121). Die Kathode kann in der verschiedensten Weise „präpariert" werden, z. B. durch oberflächliche Oxydation mit HNO_3 oder warmer konz. H_2SO_4 oder H_2O_2-Lsg. und nachherige elektrolytische Reduktion der Oxyd- bzw. Sulfatschicht. Sicherer und bequemer ist es, wenn man die Elektrode in reiner verd. H_2SO_4 einige Zeit als Anode benutzt, und die so erhaltene dünne PbO_2-Schicht entweder durch Wenden des Stromes sofort oder erst zu Beginn der Reduktionsarbeit reduziert. Letzteres Verf. empfiehlt sich hauptsächlich bei Elektroden aus nicht ganz reinem Pb. Bei solchen aus reinem Pb wird nach 15 Minuten dauernder Oxydation in 20%ig. H_2SO_4 mit 2 Amp./qdm der Strom gewendet, 5 Minuten reduziert, dann wieder gewendet und weitere 15 Minuten oxydiert. Die schokoladenbraune Elektrode wird mit k. W. abgespült und in sd. W. eingestellt, wobei unter Gas-Entw. der braune Ueberzug in einen lehmgelben übergeht. Zuletzt wird in sd. h. A. abgespült und durch einen übergeblasenen Luftstrom schnell getrocknet. In diesem Zustande läßt sich die Elektrode beliebig lange unverändert aufbewahren. Es genügt auch, ohne Wenden des Stromes 20 bis 30 Minuten mit der angegebenen Stromdichte zu oxydieren. Auch mit nicht besonders präparierten glatten Pb-Elektroden lassen sich sehr gute Reduktionen erzielen bei eintretender allmählicher „Selbstpräparierung". TAFEL (I, 191, 204). An präparierten wagerechten Bleikathoden tritt die höchste Ausbeute von 50 bis 53% einige Minuten nach Beginn der Elektrolyse ein (an Hg gleich zu Beginn 84 bis 85%) und sinkt dann. Etwas größer, aber ungleichmäßiger ist sie an senkrechten Kathoden. Sie ist in weiten Grenzen proportional der Kaffein-Konz. Stark amalgamierte Bleikathoden reduzieren stärker als Pb, wenig amalgamierte schwächer. Campher läßt sich nicht befriedigend reduzieren. J. TAFEL u. K. SCHMITZ (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 281). Die elektrol. Reduktion organischer Stoffe in H_2SO_4-Lsg. ist vor allem abhängig vom Kathodenpotential gegen reine H_2SO_4 (bei Kaffein für 0.04 bis 0.125 Amp./qcm 1.6 bis 1.7 Volt nötig), das durch die Ggw. fremder Stoffe verändert werden kann, ferner vom Depressionszustand der Kathode, ihrer Reinheit und zuweilen [s. oben bei Succinimid] von ihrer Struktur. TAFEL (III, 119); TAFEL u. NAUMANN (736, 741, 742). Der höchste Potentialwert an rauhen Kathoden bei 10° bis 11° in 2n.-H_2SO_4 beträgt bei 0.15 Amp./qcm bis 1.990 Volt, bei 15° mit 0.04 Amp./qcm im Mittel 1.880 und 1.893 Volt. Er ist an polierten Pb-Kathoden

meist etwas höher. Diese Erhöhung ist weniger der Glättung als der Verdichtung der Oberflächenschicht zuzuschreiben. An präparierten Kathoden ist der Potentialwert tiefer als an rauhen, z. B. 1.845 gegen 1.902 Volt. Mit dem Fortschreiten der Elektrolyse fallen die Werte zusammen. Konz. der H_2SO_4 (in den praktisch in Betracht kommenden Grenzen) und Temp. haben wenig Einfluß. Die allmählich sich einstellenden tiefsten Potentialwerte sind verschieden, da die Pb-Elektrode deutlich das Bestreben zeigt, sich aus dem Depressionszustand wieder zu erholen. So wurden als tiefste Potentialwerte in 4 unter ganz gleichen Bedingungen mit rauhen Pb-Kathoden angestellten Verss. gef.: 1.325, 1.350, 1.478, 1.493 (Elevationswert etwa 2 Volt). Das Verhalten nach eingetretener Depression ist in den einzelnen Fällen recht verschieden. Sehr dichte Pb-Kathoden scheinen, im Vergleich mit den rauhen, stabiler zu sein. Präparierte Elektroden dagegen sind entschieden labiler als rauhe, und besonders tritt bei ihnen die Depression sehr leicht auch durch andere Einflüsse ein als durch langes kathodisches Polarisieren unter Bespülung mit Anodenflüssigkeit. In der Regel zeigen sogar die präparierten Pb-Kathoden, wenn die Reduktion der PbO_2-Schicht beendet ist, zunächst Depressionswerte oder wenigstens solche, die zwischen diesen und den Elevationswerten liegen. Wird eine im Depressionszustand befindliche Pb-Elektrode unter Fernhaltung der Anodenfl. weiter polarisiert, so tritt Elevationserscheinung ein, allerdings nicht mit der gleichen Sicherheit wie z. B. am Cd. Als die obere Grenze für das Kathodenpotential an massivem Pb sind die mit polierten Elektroden erhaltenen Anfangspotentiale anzusehen. Als untere Grenze der Elevationswerte erscheinen die an rauhen Elektroden bei konstanter Stromdichte beobachteten Zahlen. Diese Grenzen bei etwa 12° sind: für 0.01 Amp./qcm 1.760 und 1.868 Volt, für 0.1 Amp. 1.898 und 1.965, für 0.125 Amp. 1.902 und 2.037. Noch tiefere Werte findet man an präparierten Elektroden. J. Tafel (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 691 [II]). Die Empfindlichkeit der rauhen Pb-Kathode ist etwa dreimal kleiner als die der Cd-Kathode. Bei präpariertem Pb ist die (im ganzen größere) Empfindlichkeit im höchsten Maße von der Präparierung abhängig. Elektrolyse ist nicht nötig, um Depression hervorzurufen. Badet man eine Pb-Kathode öfter in derselben schwach Pt-haltigen H_2SO_4, so verliert das Bad allmählich sein wirksames Prinzip, das Pt. Das auf dem Pb niedergeschlagene Pt bleibt bei der Erholung aus der Depression in der Kathode; seine Wirksamkeit wird also latent. Nach dem Präparieren erscheint der Depressionswert wieder. An einer rauhen Pb-Kathode bleibt bei Pt-Zusatz, der an der Grenze der Wirksamkeit liegt, die erwartete Depression längere Zeit aus; sie tritt sofort ein, sobald der Strom einen Augenblick geöffnet wird. Taucht man eine Pb-Kathode 10 Minuten lang in schwach Pt-haltige verd. H_2SO_4, so bedeckt sie sich mit H-Bläschen und zeigt nach dem Reinigen den Depressionswert. J. Tafel u. B. Emmert (*Z. physik. Chem.* 52, 349; *C.-B.* **1905**, II, 425).

β^2) *Bleisulfid-Kathode.* — In saurer Lsg. entsteht an ihr H_2S. Der metallische Bestandteil der Elektrode bleibt zurück; meist zerbröckeln die Erze. Ist PbS Kathode in alkal. Lsg., so geht der S als Ion in Lsg. unter B. von Alkalisulfid. Der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück. I. Bernfeld (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 49). Das Verhältnis $H_2S : H_2$ in den Kathodengasen ist allgemein eine Funktion der Zeit. Die Kurve mit Zeit als Abscisse und H_2S-Gehalt des Kathodengases als Ordinate ist bei verschiedenen Sulfiden sehr verschieden. Bei PbS wird im ersten Augenblick nur H entwickelt. Der %-Gehalt des Kathodengases an H_2S nimmt aber in den ersten Minuten (bei höherer Stromdichte schneller) schnell zu bis zu einem Höchstwert (90%), bleibt dort stehen und fällt dann langsam wieder auf Null. Bei höherer Stromdichte beginnt der Abfall natürlich früher. Die letzten 5% der Sulfide bleiben im Erz unreduziert. A. T. Weightman (*J. Phys. Chem.* 7, 18; *J. B.* **1903**, 194). Nach H. Danneel (*J. B.* **1903**, 194) geht Weightman dabei von der falschen oder nur manchmal annähernd richtigen Voraussetzung aus, daß H dann entwickelt werden müsse, wenn die Wärmetönung der H-Entw. größer ist als die Wärmetönung der Reduktion. Das trifft in vielen Fällen nicht zu, was Weightman auf Ueberspannung zurückführt. Richtig ist, nach Danneel, daß sowohl Ueberspannung wie auch der Unterschied zwischen freier und gesamter Energie, also die gebundene Energie, die Abweichung von Weightman's Voraussetzung hervorrufen. — Ist Bleiglanz in H_2SiFl_6 Kathode, so wird [vgl. unter α^2)] nur PbS, nicht Fe_2O_3 und FeS reduziert. Anderson.

g) *Bleiabscheidung mit innerm Strom.* — Verbleien durch Kontakt mit Mg oder Al in Ggw. von Alkalihydroxyd und stark überschüssigem KCN, auch noch von Alkaliphosphat oder -pyrophosphat. Elektro-Metalleurgie (*D. R.-P.* 128318, 15. 2. 1899). Beim Verbleien von Fe und Stahl durch Kontakt wird den sauren oder alkal. Lsgg., die freie Säure oder freies Alkalihydroxyd im Ueberschuß enthalten, PbO_2 zugefügt. Berlin-Burger Eisenwerk A.-G. (*D. R.-P.* 313258, 20. 6. 1918). Beim Ansieden oder Verbleien durch Kontakt entsteht ein glatter und

haltbarer Ueberzug ohne B. von Bleischwamm, wenn den Bädern etwas Katechu (0.01% bei 0.25% saurem Bleisalz oder bei 5% Alkalihydroxyd und 0.5% PbO) zugesetzt wird. BERLIN-BURGER EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 314789, 5. 10. 1918). Man bringt Fe oder Zn 1 bis 2 Min. in eine Lsg. von 35 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 5 g Essigsäure und 5 g Glutin in 10 l W. bei 80° bis 100°. MONTAG u. LAUBE (*D. R.-P.* 310176, 14. 9. 1917).

h) *Wechselstromelektrolyse.* — Polarisation durch Wechselstrom macht bei ungleichen Elektroden die kleine positiv gegen die große. Das Vorzeichen ändert sich nicht bei Stromvermehrung. P. VAILLANT (*Compt. rend.* **168**, (1919) 768). — Blei wird in Säure und Alkali bei hoher Wechselstromdichte stark angegriffen. R. G. VAN NAME u. L. GRÄFENBERG (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 305). Es löst sich dabei in verd. H_2SO_4, und zwar bei einer Wechselzahl von 21.5 mehr als bei 92.5. Bei gleicher Stromdichte ist das Lösen durch Gleichstrom beträchtlich stärker. E. WILSON (*Chem. N.* **92**, 198; *C.-B.* **1905**, II, 1654). Pb in H_2SO_4 gibt unter H-Entw. eine 50- bis 100%ige Ausbeute an $PbSO_4$. Bei höherer Temp. wird sie schlechter und wird Null bei einer um so höheren Temp., je kleiner die Stromdichte ist. A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* **138**, 419; *J. B.* **1904**, 263). Die Gasentw. hört bei einer Stromdichte von 20 Amp./qdm nach 50 Minuten auf, bei einer Stromdichte von 30 Amp./qdm nach 30 Minuten. Im ersteren Falle beträgt die Temp. schließlich 48°, im zweiten Falle 55°. Jenseits 50 Amp./qdm findet keine merkliche Erhöhung der Ausbeute mit der Stromdichte mehr statt. Bei 5 Amp./qdm wird die Gasentw. unbedeutend und ist das gebildete Sulfat mit reduziertem Pb verunreinigt. Bei 1 Amp./qdm bildet sich eine Kruste, die an der Elektrode festhaftet. Gef. im einzelnen für das Lösen von Pb in H_2SO_4 von D. 1.21 (Akkumulatorensäure):

Temp. zum Schluß	Stärke Höchst	Stärke Mittel	Elektrodenfläche qcm	Stromdichte Amp./qcm	Dauer Minuten	Pb gelöst g	Pb theoretisch g	Pb in 1 Amp.-Stunde g	Ausbeute %
13	5.4	4.9	50	9.8	105	11.7	33.0	1.37	36
15	11.6	10.5	50	21	60	17.7	40.5	1.68	44
18	15.0	13.5	50	27	60	24.5	53.9	1.82	47
15	12.4	11.2	24	47	30	12.9	21.6	2.30	60
17	10.8	9.7	10	97	15	5.9	9.4	2.43	63
25	19.3	17.4	10	174	10	7.2	11.2	2.44	64

A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 449). — In H_3PO_4 ist der Angriff des Pb ebenfalls erheblich, aber im Gegensatz zu H_2SO_4 findet die Reduktion in der Kälte und in der Wärme statt. — H_3AsO_4 verhält sich ähnlich wie H_3PO_4. Die Auflsg. ist weniger stark, und das gebildete Arsenat ist mit einer großen Menge von reduziertem Pb gemischt. Der H enthält reichlich Arsenwasserstoff. — Wird Chromsäure (200 g/l) in einem gut gekühlten Apparat zwischen zwei Pb-Elektroden von 50 qcm mit 15 Amp. elektrolysiert, so werden die Elektroden nicht angegriffen, aber CrO_3 wird reduziert, und gleichzeitig entwickelt sich reichlich ozonisierter O. Arbeitet der Apparat unter diesen Bedingungen 2.5 Stunden, so werden 11.5 g CrO_3 reduziert, entsprechend einer Ausbeute von ungefähr 27%. Bei Verwendung einer Mischung von K_2CrO_7 und H_2SO_4 werden gleichzeitig die Elektroden unter B. von $PbSO_4$ angegriffen. BROCHET u. PETIT. — In KCN-Lsg. erleiden Pb-Elektroden keine merkliche Aenderung. A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* **138**, 359; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 359; *J. B.* **1904**, 263). — Eisenalaun wird an Pb-Elektroden durch Wechselstrom stärker reduziert als an Pt-Elektroden. F. PEARCE u. CH. COUCHET (*Compt. rend.* **138**, 361; *J. B.* **1904**, 262). — Ein mehr oder minder starkes Leuchten tritt an kleinen

Drahtelektroden auf in stark verd. H_2SO_4, C. G. SCHLUEDERBEEG (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 623), auch in konz. H_2SO_4, verd. HCl, gesättigter KBr- und KJ-Lsg. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 695). Im Elektrolyten erscheinen die betr. Pb-Verbb. als feine Ndd.

E². *Andere elektrische Eigenschaften.* — Kapillarelektrische Erscheinungen zeigen Systeme, die aus einem geschm. Metall und seinen geschm. Halogeniden aufgebaut sind, wie das System Pb/$PbCl_2$, nicht. Das System Pb/KCl verhält sich (so jede aus einem Edel- oder Halbedelmetall und einem Salze eines unedlen Metalles aufgebaute Kombination) wie ein wss. Kapillarelektrometer. [Ueber die kapillarelektrischen Kurven solcher aus Pb/KCl, Pb/KJ-KCl, Pb/NaJ-NaCl aufgebauten Elektrometer s. das Original.] In jedem Fall ist ein aufsteigender und ein absteigender Ast vorhanden. Das Maximum liegt für Pb bei verschiedenen Elektrolyten und verschiedenen Tempp. nahezu an derselben Stelle. G. VON HEVESY u. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* **74**, 443; *C.-B.* **1910**, II, 1182). [S. a. unter den einzelnen Verbb. und bei G. WIEDEMANN (*Lehre von der Elektrizität*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1894**, II, 593).] $PbCl_2$ und PbJ_2 senden in der Hitze keine charakteristischen positiven Ionen aus. A. T. WATERMAN (*Phil. Mag.* [6] **33**, (1916) 225). — Photoelektrischer Effekt: Die durch ultraviolettes Licht bewirkte Strahlung negativer Ladungen ermüdet bei PbO im Gegensatz zu PbO_2 sehr schnell. Die Stärke wächst von $PbCl_2$ über $PbBr_2$ zu PbJ_2. G. A. DIMA (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1366; **157**, (1913) 590, 736).

III. Chemisches Verhalten. A. *Katalytische Wirkungen.* — Pb-Verbb. können als Katalysatoren zur Oxydation von wss. Anthracenpaste (bei Ggw. von NH_3) in Anthrachinon dienen. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING (*D. R.-P.* 292681, 23. 6. 1914). — Bleioxyde wirken als Katalysatoren für die B. von NH_3 aus NO und H wie Pb [S. 78], das zunächst entsteht. ADHIKARY. PbO und PbO_2 beschleunigen katalysatorisch die Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff. H. IMMENDORFF u. H. KAPPEN (*D. R.-P.* 257642, 25. 12. 1910). PbO wirkt katalysierend auf die Verseifung der Ester. Es kann daher in der Technik zur Darst. von Seifen verwendet werden. W. SCHRAUTH (*Seifens.-Ztg.* **35**, 441; *C.-B.* **1908**, I, 1910). Es wirkt (entgegen E. SCHULZE (*Gummi-Ztg.* **18**, 749; *C.-B.* **1904**, II, 377)) [wie auch früher vielfach angenommen] bei der Vulkanisation von Kautschuk ausschließlich als S-Ueberträger. C. O. WEBER (*Gummi-Ztg.* **19**, 272; *C.-B.* **1905**, I, 907). — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (im Ueberschuß) beschleunigt das Lösen des Au in KCN, G. A. GOYDER (*Chem. N.* **73**, 272; *J. B.* **1897**, 995); beschleunigt den Rotationsrückgang der Glykose. H. FREY (*Z. physik. Chem.* **22**, 424; *J. B.* **1897**, 362). Wrkg. von wss. Lsgg. des basischen Bleiacetats auf einige Zucker (Glucose, Fructose, Lactose, Maltose und Galactose) bei SVOBODA (*Z. Ver. Zuckerind.* **1896**, 103). Kleine Mengen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder von $Pb(NO_3)_2$ begünstigen die Autolyse der Leber, große hemmen. Erstere fördern dabei die B. von Monoaminosäuren und der Purinbasen, letztere hemmen sie. Zusatz von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ verzögert die bei der Autolyse stattfindende Abnahme der Albumosen in der Leber. L. PRETI (*Z. physiol. Chem.* **58**, 539; *C.-B.* **1909**, I, 1026).

B. *Löslichkeit.* — Näheres bei den einzelnen Verbb. — In Wasser: Von den Oxyden ist Pb_2O unl. in W., das gelbe PbO ist löslicher als das rote. Pb_3O_4 swl., PbO_2 äußerst wl. $Pb(NO_2)_2$ ist äußerst l.; $Pb(NO_3)_2$ ll. in W. PbS, $PbSO_4$ und PbS_2O_3 sind swl. Von den Polythionaten ist PbS_2O_6, $4H_2O$ ll., PbS_3O_6 wl. $PbS_4O_6,2H_2O$ wird durch W. zers. — $PbSeO_3$ ist wl., $PbSeO_4$ swl. Von $PbCl_2$ ist bei 20° 1 g in 104 ccm gesättigter Lsg., von $PbBr_2$ in 120 ccm, von PbJ_2 in 2127 ccm. Mit der Temp. steigt die Löslichkeit. — $Pb(ClO_3)_2$ ist ll.; $Pb(ClO_4)_2, 3H_2O$ äußerst ll. Von $Pb(BrO_3)_2$ ist bei 20° 1 g in 75 ccm gesättigter Lsg., von $Pb(JO_3)_2$ in 54700 ccm. — Die Salze der P-O-Säuren sind swl.; von $Pb_3(PO_4)_2$ ist bei 20° 1 g in 7400 l gesättigter Lsg. Auch die verschiedenen Borate sind swl. —

Wenig löslicher als $Pb(CO_3)_2$ (1.1 bis 1.75 mg in 1 l) ist $Pb(C_2O_4)_2$ (1.8 mg). — Arsenverbb.: $Pb_3(AsO_3)_2$ ist kaum l., PbO,As_2O_3 etwas l.; $Pb_3(AsO_4)_2$ und $Pb_2As_2O_7$ sind unl. — $PbCrO_4$ ist kaum l. — Adsorption aus Lösungen: Glas adsorbiert Pb aus Trinkwasser. K. Scheringa (*Pharm. Weekbl.* 56, (1919) 8).

In wäßrigen Lösungen: Bleireichere Legierungen widerstehen NaCl-Lsg. (auch W. und Essig) häufig besser als bleiärmere. Fr. Knapps (*Dingl.* 220, (1876) 446). — Viele in W. unl. Bleisalze lösen sich in wss. Alkalihydroxyden und NH_4-Salzen (besonders dem Acetat und Tartrat), einige in verd. HNO_3. [Aeltere Angabe.] $NaHCO_3$ in verd. Lsg. löst sehr wenig Pb aus $PbCO_3$, $PbCrO_4$ und $PbO,PbCrO_4$. Auch in Ggw. von NaCl und freiem CO_2 gehen bei 30° nur 0.3 bis 4.6 mg Pb in 1 l Lsg. Fr. Auerbach u. H. Pick (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 191). Verhalten wl. Bleisalze zu $(NH_4)C_2H_3O_2$: E. Fleischer (*Arch. Pharm.* [3] 7, (1875) 193). — In andern Mitteln: Fl. NH_3 löst $Pb(NO)_3$ zu einer milchigen Fl., die auf Zusatz von wenig Ammoniumsalz klar wird. Durch Kaliumamid entsteht ein weißer, dann gelber, zuletzt orangefarbener Nd., der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels löst. Zus. der Verb. nicht sicher. Franklin (*Z. anorg. Chem.* 36, 1905) 1). Fl. $NH_4NO_3,2NH_3$ löst Bleisalze unter B. von NH_3-Verbb. E. Divers (*Chem. N.* 27, 37; *Proc. Roy. Soc.* 21, 109; *J. B.* 1873, 220). — In anhydrischem Hydrazin lösen sich Pb-Verbb. unter Zers. T. W. B. Welsh u. H. J. Broderson (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 824). — PbJ_2, $PbBr_2$ und $Pb(NO_3)_2$ reagieren beim Lösen in Aethylamin unter B. eines unl. Nd. Fr. L. Shinn (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 537; *C.-B.* 1908, I, 196). $PbCl_2$ ist unl. in Monaminen, wird verhältnismäßig leicht von Aethylendiaminmonohydrat aufgenommen. Beim Erwärmen der verd. Lsg. fallen perlmutterglänzende Blättchen aus. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 6). — In Pyridin scheint $PbCl_2$ wenig l. zu sein; PbJ_2 verliert sofort seine gelbe Farbe und verwandelt sich in ein gelblich-weißes in Pyridin äußerst wl. Additionsprod., $Pb(NO_3)_2$ löst sich in großer Menge; es entsteht gleichzeitig ein hydratähnliches Additionsprod. Werner. — In Aceton sind unl. $PbCl_2$, PbJ_2, PbO, PbO_2 und Pb_3O_4; in Methylal $PbCl_2$. W. Eidmann (*Dissert.*, *Gießen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014; *J. B.* 1899, 69). — Sd. Thioharnstofflsg. löst $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2 zu $Pb(CSN_2H_4)_2Cl_2$ usw., $Pb(NO_3)_2$ zu $Pb_2(CSN_2H_4)_{11}(NO_3)_4$, $Pb(SCN)_2$ zu $Pb(CSN_2H_4)_4(SCN)_2$. A. Rosenheim u. V. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* 49, 13; *C.-B.* 1906, I, 1606). — Milch nimmt aus Bleiglas (14 % Pb) in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Chloriden in 20 Min. im Wasserbade 3 bis 9 mg Pb/l auf und wird nach einiger Zeit gelblichbraun. Das Glas erhält zuweilen einen bräunlichen Anflug. Guerbet (*J. Pharm. Chim.* [7] 18, (1918) 291; *C.-B.* 1919, I, 972).

C. *Chemische Umsetzungen.* — [Wo nichts weiter angegeben ist, sind wss. Lsgg. gemeint.] — a) *Mit Oxydationsmitteln.* — H_2O_2 fällt in ammoniakalischer Lsg. Bleiperoxyd, [ältere Angabe]; gibt mit Bleisalzen zunächst PbO_2, dann bildet sich das Salz unter Entw. von O zurück, z. B. nach: 1. $mPb(C_2H_3O_2)_2 + pH_2O_2 = 2pH \cdot C_2H_3O_2 + pPbO_2 + (m-p)Pb(C_2H_3O_2)_2$; 2. $(m-p)Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2pH \cdot C_2H_3O_2 + pPbO_2 + (n-p)H_2O_2 = mPb(C_2H_3O_2)_2 + nH_2O + nO$. Die Menge des am Ende vorhandenen PbO_2 ist Null bei n-Salzen, gering bei basischen, beträchtlich in Alkaliplumbatlsgg. V. Zotier (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 241). H_2O_2 färbt gelb (bei größerer Pb-Konz. braun) durch PbO_2, wenn man es im Ueberschuß zu neutraler Bleisalzlsg. fügt und in Zwischenräumen von 1 oder 2 Min. 1 %ig. NaOH-Lsg. zutröpfelt, nicht im Ueberschuß. Die Rk. ist empfindlicher als die mit Sulfaten oder Jodiden, weniger empfindlich, aber charakteristischer als die mit H_2S. Zotier (245). — Chlorwasser fällt erst von größeren Mengen und beim Erwärmen braunes Peroxyd, ein

wss. Gemisch von Cl und Br sogleich. SIMON. Beim Mischen mit wss. HClO setzt verd. Bleiessig Peroxyd ab. PELOUZE. NaClO gibt einen rotgelben Nd. von Pb_2O_3 [s. dieses] im Gemenge mit $PbCl_2$, der sich beim längern Stehen oder Erwärmen durch PbO_2 bräunt. WINKELBLECH. — Br fällt beim Erwärmen gelbbraunes Peroxyd, SIMON; in der Kälte gelbes Oxybromid, in der Hitze schwarzes Peroxyd, das in verd. HNO_3 unl. ist. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **38**, 665; *J. B.* **1899**, 258). — Wss. J-Lsg. gibt Fällungen der Peroxyde. R. L. TAYLOR (*Chem. N.* **76**, 27; *J. B.* **1897**, 498). — $KMnO_4$ oxydiert in stark alkal. Lsg. Pb^{II} zu Pb^{III}, wobei Mn^{VII} in Mn^{IV} übergeht. B. BRAUNER (*Z. anal. Chem.* **55**, (1916) 240, 266).

b) *Mit reduzierenden Mitteln.* — S. a. S. 25 bis 28, 56, 57. — α) *Elemente.* — Entstehender Wasserstoff reduziert quantitativ, z. B. beim Uebergießen mit HCl im Al-Schälchen, G. TOROSSIAN (*J. Ind. Eng. Chem.* **8**, (1916) 231; *C.-B.* **1918**, I, 477); (aus Zn und HCl) reduziert bei Ggw. von As-O-Verbb. Das Pb bildet mit dem Zn, auf dem es sich niederschlägt, eine galvanische Kette und vermag die Rk. zwischen Zn und Säuren zu befördern. Es bindet As unter B. von Arseniden, gibt es aber langsam wieder an den weiter entwickelten H ab. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **46**, 89; *C.-B.* **1907**, I, 1095). — Metalle: Mg fällt Pb, ROUSSIN (*J. Pharm. Chim.* [4] **3**, (1866) 413), unter starker Entw. von H_2, H. MOURAOUR (*Compt. rend.* **130**, 140; *J. B.* **1900**, 385); aus $Pb(NO_3)_2$ schnell als feines Pulver, das sich dann mit $Pb(OH)_2$ bedeckt, S. KERN (*Chem. N.* **33**, 112; *J. B.* **1876**, 322); aus neutraler $PbCl_2$-Lsg. unter lebhafter Gasentw. neben Oxychlorid. COMMAILLE (*Compt. rend.* **63**, (1866) 1356). Die Menge des entwickelten H wechselt ebenso wie die des erhaltenen Bleis. E. G. BRYANT (*Chem. N.* **79**, (1899) 75). — Al fällt Blei. A. COSSA (*Z. Chem.* [2] **6**, 380; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 199; *C.-B.* **1870**, 470; *J. B.* **1870**, 317). — Mn scheidet Pb ab, O. PRELINGER (*Monatsh.* **24**, 353; *J. B.* **1893**, 334); fällt aus Bleizuckerlsg. ein braunes Pulver. FISCHER (*Gilb.* **72**, (1822) 289; *Pogg.* **9**, (1827) 262; **10**, (1827) 603). — Zn fällt Pb, häufig kristallinisch. Hängt man in eine verd. Lsg. von Bleiacetat (1 T. Salz, 50 bis 100 T. W., 1½ T. konz. Essig) eine Zn-Stange so ein, daß sie sich im oberen Teil der Lsg. befindet, so wird das Pb in schönen kristallinischen Blättchen abgeschieden, die sich zuerst am Zn ansetzen, sich aber dann weiter ausbreiten und den sogen. *Bleibaum* (*Arbor Saturni*) bilden. FISCHER. Der Bleibaum ist auch in bleiacetathaltigem Kieselsäuregel durch Zn zu erhalten. A. SIMON (*Z. Chem. Ind. Koll.* **12**, (1913) 171). In einer porösen Zelle, in der ein Zinkstab steht, scheidet sich aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Pb in Kristallen ab. E. GIURGEA (*Bul. soc. Rom.* **21**, (1912) 192; *C.-B.* **1913**, I, 677). Auf Asbestpapier, das um einen in Bleilsg. tauchenden Zinkstab gewickelt ist, wird Pb in ziemlich großen gut ausgebildeten Oktaedern erhalten. H. N. WARREN (*Chem. N.* **61**, (1890) 183). Aus der Lsg. des Bleizuckers in A. schlägt Zn kein Pb nieder. FISCHER; PLEISCHL (*Ber. Wien. Akad.* **43**, (1861) 555). — Cd fällt, wie Zn, schnell und vollständig. FISCHER; PLEISCHL. — Sn fällt kein Pb, PLEISCHL; scheidet aus neutraler und saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. kein Pb ab, wohl aber aus schwefelsaurer gesättigter $PbSO_4$- und aus salzsaurer $PbCl_2$-Lsg., wobei Sn in Lsg. geht und sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, sowie fast vollständig aus essigsaurer $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., umso schneller, je saurer die Lsgg. bei gleicher Pb-Konz. sind, z. B. aus 0.2 äq. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. bei Ggw. von n.-Essigsäure in 2 Std., bei der von 0.75 n. Säure in 24 Std. Sn geht nur als Sn^{II} in Lsg. und unterliegt nach einiger Zeit der Hydrolyse. Gleichgewichtsverhältnis der Sn- und Pb-Konz. in verd. Lsgg. der beiden Chloride 3.34 bis 3.45. O. SACKUR (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 523). Auch aus $Pb(ClO_4)_2$ in verd. $HClO_4$-Lsg. wird Pb durch Sn abgeschieden. Gleichgewichtsverhältnis bei 25° 2.98. A. A. NOYES u. K. TOABE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1537). — Tl scheidet Pb ab. RIED. — An

einem blanken Bleistab [s. a. Wöhler auf S. 56] setzen sich aus neutraler $Pb(NO_3)_2$-Lsg. unter Luftabschluß allmählich glänzende Blättchen von Pb ab, während die Fl. durch Reduktion zu $Pb(NO_2)_2$ und unter Ausscheidung von basischem Nitrit gelb wird. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 424; *C.-B.* 1894, II, 22). An einzelnen Stellen des Stabes löst sich etwas Pb, an andern scheidet sich Pb aus der Lsg. ab. Der rege Austausch zwischen Pb und $Pb(NO_3)_2$-Lsg. kommt im wesentlichen durch Ortsströme zustande. G. v. Hevesy (*Physikal. Z.* **16**, (1915) 52). HNO_3 enthaltende $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. verwandelt (wohl nicht durch chem. Angriff) das Pb in eine spröde, bröcklige M. [Näheres unter Nachtrag zu h) auf S. 58.] H. Heller (*Z. physik. Chem.* **89**, (1915) 761); E. Cohen u. W. D. Helderman (*Z. physik. Chem.* **89**, (1915) 733). — Fe fällt Bleizucker-Lsg. [und Bleiessig, Payen (*Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 273)], doch erst nach einiger Zeit, bei Luftzutritt, und kann dann große Pb-Kristalle liefern. Auf $Pb(NO_3)_2$ wirkt Fe nur, wenn zu dem W., in dem sich dieses befindet, Bleilsg. durch Endosmose tritt. Fischer. — Cu fällt Bleizucker, der in 100 bis 500 T. Wasser gel. und mit HCl versetzt ist, bei Luftabschluß nicht (das Cu erhält in der Siedhitze nur einige Flecke); bei Luftzutritt schlägt sich Pb als schwarzes Pulver nieder. Reinsch (*J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 248).

β) Verbindungen. — N_2H_4 und NH_3O reduzieren nicht. L. Knoevenagel u. E. Ebler (*Ber.* **35**, (1902) 3055). — PH_3 gibt ein Gemenge von Pb und Phosphid. Sie lassen sich weder trennen noch nebeneinander nachweisen. P. Kubisch (*Dissert., Berlin; C.-B.* **1885**. 805; *J. B.* 1885, 431). — $SnCl_2$ in genügender Menge fällt bei Ggw. von NaOH im Ueberschuß sämtliches Pb als Metall. Durch Dekantieren mit verd. H_2SO_4 wird das Pb von Sn befreit, ohne selbst wesentlich angegriffen zu werden. L. Vanino u. F. Treubert (*Ber.* **31**, 1118; *J. B.* **1898**, 755). — Formaldehyd in wss. Lsg. bildet beim Schütteln mit PbO *Formaldehydblei*, mit frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ ein anders zusammengesetztes, $Pb_6C_5H_{16}O_{14}$, als weißes, stark nach Formaldehyd riechendes Pulver, das sich beim Stehen verändert, beim Erhitzen einen Teil des Formaldehyds abgibt und einen andern unter Veränderung fest hält; ll. in verd. HNO_3 und in verd. Eisessig. H. Franzen u. L. Hauck (*J. prakt. Chem.* [2] **91**, (1915) 261).

c) *Andere Umsetzungen. α) Mit Basen.* — NH_3 fällt aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. weißes $Pb(OH)_2$, unl. im Ueberschusse. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ wird nicht sogleich getrübt; allmählich scheidet sich basisches Salz oder $Pb(OH)_2$ aus. — KOH und NaOH schlagen weißes $Pb(OH)_2$ nieder, ll. im Ueberschuß des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen (Unterschied von Bi). — Die krist. Erdalkalihydroxyde führen festes $Pb(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$ in PbO über. N. Kromer (*Pharm. Z. Rußl.* **34**, 534; *C.-B.* **1895**, II, 752). — K_2CO_3 oder Na_2CO_3 scheiden weißes $PbCO_3$ ab, nicht völlig unl. im Ueberschuß des Fällungsmittels, besonders beim Kochen; l. in KOH. H. Rose. Der Nd. löst sich in Ggw. von Invertzucker (nicht Rohr- und Traubenzucker), D. J. Stern u. J. Fränkel (*Z. angew. Chem.* **1893**, 579), A. Bornträger (*Z. angew. Chem.* **1894**, 521; *C.-B.* **1894**, II, 630), von Lävulose, J. Stern u. P. Hirsch (*Z. angew. Chem.* **1894**, 116; *C.-B.* **1894**, I, 606), völlig in überschüssigem Na_2CO_3 und scheidet sich beim Stehen teilweise wieder ab. Bornträger. Der durch $(NH_4)_2CO_3$, $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ gefällte Nd. ist völlig unl. im Ueberschuß. H. Rose. — Von natürlichem $CaCO_3$ setzt Aragonit Pb-Lsgg. langsamer als Kalkspat um. Niederstadt (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 1220). $BaCO_3$ fällt erst in der Hitze, dann aber vollständig. H. Rose.

β) Mit Schwefelwasserstoff, Sulfiden und Selenwasserstoff. — H_2S zers. festes $Pb(C_2H_3O_2)_2$ nicht, Berthelot (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1247); schlägt

aus Bleilsgg. schwarzes PbS nieder, färbt bei großer Verd. braun. Grenze der Bräunung bei 1 T. $Pb(NO_3)_2$ in 100 000 T. W., PFAFF; in 200 000 T., LASSAIGNE; in 350 000 T. HARTING. [S. a. „Analytisches".] Enthält die Bleilsg. freie HCl, so ist der Nd. rot oder gelb; bei noch mehr HCl bleibt er aus. Bei Ggw. von 2.5 % HCl bleiben etwa 2.9 % $PbCl_2$ in Lsg. MARTIN (*J. Pharm.* [3] **30**, 90; *J. B.* **1856**, 720). Die Lsg. von 1 T. Bleizucker in 200 T. W., die mit 5 T. HCl, D. 1.168, versetzt ist, gibt mit H_2S einen braunen, sich bald schwärzenden Nd., der seine Farbe behält und aus PbS und $PbCl_2$ besteht. Mit 30 bis 50 T. HCl entsteht erst nach dem Hinzufügen von mehr W. ein schwacher Nd. REINSCH (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 130). Die mit 14 T. HCl versetzte Lsg. von 1 T. Bleizucker in 112 T. W. gibt einen gelben Nd. REINSCH (*Repert.* **56**, (1836) 183). Mit viel HCl vermischtes H_2S-W. liefert mit Bleisalzen einen roten, sich bald schwärzenden Nd. H. ROSE. Mit einem Bleisalze getränktes Papier schwärzt sich nach völligem Trocknen nicht durch H_2S. PARNELL (*J. prakt. Chem.* 26, (1849) 190). H_2S liefert mit der HCl-Lsg. von $PbCl_2$ einen roten Nd. von Pb_2SCl_2, mit der HBr-Lsg. von $PbBr_2$ einen zinnoberroten von Pb_2SBr_2. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **114**, 298; *J. B.* **1892**, 802). Beim Versetzen einer konz. Lsg. von PbJ_2 in gesättigter KJ-Lsg. mit gesättigtem H_2S-W. entsteht ein ziegelroter Nd. von PbS,4PbJ_2; beim Einleiten des Gases zunächst derselbe Nd., dessen Farbe aber schnell in tiefrot, braun und schließlich schwarz übergeht. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 511; *J. B.* **1895**, 882; *C.-B.* **1895**, II, 284). Aus einer gleiche Aeq. $Pb(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ enthaltenden Lsg. schlägt 1%ig. H_2S-W. in ungenügender Menge mehr Cu als Pb nieder, umso mehr, je länger man stehen läßt. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **111**, 269; *J. B.* **1890**, 467). — Auch wss. Alkalisulfide sowie die Sulfide des Mn, Cd, Fe, Ni und Co fällen schwarzes PbS, im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. ANTHON. Die Lsg. des $Pb(NO_3)_2$ in fl. NH_3 wird durch $(NH_4)_2S$ gefällt. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* **21**, 1; *J. B.* **1899**, 70). Verd. Calciumpolysulfidlsg. fällt aus überschüssiger 1%ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. von 0° purpurrotes PbS_5. F. BODROUX (*Compt. rend.* **130**, 1397; *C.-B.* **1900**, II, 24). Ammoniumpolysulfid fällt aus PbJ_2-Lsg. 3 PbS,PbJ_2,S_2 in kupferroten dendritisch gereihten Blättchen. K. H. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* **32**, 249; *C.-B.* **1904**, I, 634). Aus $Pb(NO_3)_2$ fällt PbS durch CoS, NiS, Tl_2S und ZnS vollständig, durch As_2S_3 nur unter Druck im Rohr. E. SCHÜRMANN (*Ann.* **249**, 326; *J. B.* **1888**, 10). Durch „Sulfidseife", die mit Zucker geschm. S enthält [S. 151], lassen sich bis 0.000 05 g Pb als rotes PbS_5 nachweisen. J. F. SACHER (*Seifensieder-Z.* **39**, 894; *C.-B.* **1912**, II, 2128). — Leitet man in 30 %ige $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. HCl im N-Strom bis zur B. von $PbCl_2$-Kristallen und dann einen stark verd. Strom H_2Se, so entsteht ein weinroter Nd. von Bleichlorselenid, das beim Erhitzen und beim Kochen mit W. in schwarzes PbSe verwandelt wird. FONCES-DIACON (*Compt. rend.* **130**, 1131; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 721; *C.-B.* **1900**, I, 1201).

γ) *Mit Sauerstoffsäuren des Schwefels.* — Wss. SO_2, $NaHSO_3$ und $(NH_4)HSO_3$ fällen schwach saure Bleilsgg. quantitativ. G. S. JAMIESON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **40**, (1915) 157). Bleihaltiges W. gibt mit der gleichen Menge 2 %ig. $NaHSO_3$-Lsg., die am besten frisch dargestellt ist und mit Methylorange keine saure Rk. geben darf, bei Abwesenheit von Fremdmetall auch mit Na_2SO_3 eine milchigweiße Trübung. Erfolgt sie erst nach einigen Minuten, so ist der Pb-Gehalt etwa 1 : 1 000 000. Empfindlichkeit 1 : 20 000 000. Cu, Ag, Ni, Fe, Al, Mg und Ca dürfen vorhanden sein; Ba und Sn, besonders Sn^{II}, nicht. W. N. IWANOW (*J. russ. phys. Ges.* **46**, (1914) 418; *Chem. Ztg.* **38**, (1914) 450). — H_2SO_4 und ihre Salze fällen weißes feinpulveriges $PbSO_4$, das sich mit $(NH_4)_2S$ schwärzt (Unterschied von $BaSO_4$). Auch aus der Lsg. in überschüssiger verd. HCl oder HNO_3 [s. a. $PbSO_4$] wird, wenn man viel H_2SO_4 zusetzt, das $PbSO_4$ vollständig gefällt. WACKENRODER (*Repert.* **46**, (1829) 225). 1 T. PbO (als $Pb(NO_3)_2$) in 20 000 T. W. wird durch überschüssige H_2SO_4 noch eben angezeigt. PFAFF; HARTING (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 51). 1 T. Pb (als $Pb(NO_3)_2$) in 25 000 T. W. gibt mit Na_2SO_4 erst nach 15 Min. Trübung.

LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 581). Na_2SO_4 fällt Bleiacetatlsg. bis auf Spuren und (namentlich basische) langsamer als Na_2HPO_4 und Na_2CO_3. Ggw. von Invertzucker macht die Fällung von basischem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch Na_2SO_4 unvollständig, die von normalem nicht. A. BORNTRÄGER (*Z. angew. Chem.* 1894, 454, 521; *C.-B.* 1894, II, 495, 630). Alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsgg. werden durch H_2SO_4 als kleisterartige MM. gefällt. H. SCHIFF (*Chem. Ztg.* 17, (1891) 1000). In Ggw. von Eiweißstoffen fällt H_2SO_4 nur in sehr großem Ueberschuß. F. BLUM (*Wien. Med. Wchschr.* 1904, Nr. 13). $BaSO_4$ wird durch sehr verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. etwas gel. Ist die Konz. über 0.005 n., so setzt sich $BaSO_4$ mit $Pb(NO_3)_2$ um. Z. KARAOGLANOW (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 238). — $Na_2S_2O_3$ in h. konz. Lsg. fällt bei Ggw. von NH_4Cl (bei der von NaCl unvollständig) aus sd. Bleilsg. quantitativ PbS. In sd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. entsteht, H. VOHL (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 177; *Ann.* 96, (1855) 242), ein weißer Nd., der beim Kochen grau, nicht schwarz wird. FR. FAKTOR (*Pharm. Post.* 33, 355; *Z. anal. Chem.* 39, 351; *C.-B.* 1900, II, 240; *J. B.* 1900, 143). $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ geben in der Kälte l. Doppelsalze mit $Na_2S_2O_8$; auch $PbSO_4$ löst sich in $Na_2S_2O_8$ auf, während $AgNO_3$ und Ag_2SO_4 durch $Na_2S_2O_3$ in Ag_2S umgewandelt werden. J. GIRARD (*Ann. chim. anal.* 5, (1900) 56). Mit $Na_2S_2O_3$ versetzte Lsgg. von $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 und $Pb(SCN)_2$ scheiden in diffusem Licht und im Dunkeln PbS, im unmittelbaren Licht rote Bleihalogenpolysulfide ab. HOFMANN u. WÖLFL. — $Na_2S_2O_4$ fällt aus neutralen Bleisalzen einen gelblichweißen, schnell rot, braun und schwarz werdenden Nd., wahrscheinlich Bleihydrosulfid, das in PbS übergeht. O. BRUNCK (*Ann.* 336, (1904) 281; *C.-B.* 1905, I, 10). — Persulfate bilden PbO_2 [Näheres bei diesem], meist neben $PbSO_4$. G. PANOPOLUS (*Chem. Ztg.* 40, 339; *C.-B.* 1916, I, 1129). — Die Lsg. von Nitrosulfonsäure in H_2SO_4 liefert Bleinitrodisulfonat. P. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] 17/18, 782; *J. B.* 1897, 554).

δ) *Mit Halogenen und ihren Verbindungen.* — S. a. unter a) [S. 142]. — Fl. Cl wirkt auf festes Pb, $PbCl_2$, PbO_2 und Pb_3O_4 bei Abwesenheit von HCl nicht. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). — HCl und Chloride fällen aus konz. Bleilsgg. weißes kristallinisches, aus sehr sauren Lsgg. Prismen von $PbCl_2$, das l. ist in viel W. und durch NH_3 in weißes unl. Oxychlorid verwandelt wird. — KBr liefert einen weißen Nd., $HBrO_3$ und $KBrO_3$ nur in konz. Lsgg. BALARD. — Aus der Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in fl. NH_3 wird Pb durch NH_4Cl, schwieriger durch NH_4Br, nicht durch NH_4J gefällt. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, 1; *J. B.* 1899, 70). — HJ, KJ oder FeJ_2, GAY-LUSSAC, KJ, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 366), CaJ_2, HURAUT (*J. Pharm. Chim.* [3] 15, (1849) 34) fällen pomeranzengelbes PbJ_2; KJ aus Bleizucker. Ist letzterer überschüssig, so fällt PbO,PbJ_2 mit nieder. INGLIS, BRANDES (*Ann.* 10, (1834) 266). Fügt man zu KJ nach und nach Bleizucker, so fällt das PbJ_2 zunächst als gelbes Pulver nieder, dann in gelben Blättchen, dem Musivgold ähnlich, und die noch etwas KJ enthaltende Fl. wird sauer; hierzu im Ueberschuß gesetzter Bleizucker gibt blaugelbe glänzende Schuppen, die PbO,PbJ_2 enthalten. O. HENRY (*J. Pharm.* 17, (1831) 267). Gibt man zu KJ Bleizucker, der mit Essigsäure versetzt ist, so fällt ein grünlicher oder dunkelblauer Nd. von PbJ_2 mit überschüssigem J, das durch W., A. oder wss. KOH nicht zu entfernen ist. Der aus FeJ_2 durch Bleizucker entstehende Nd. enthält auch etwas Fe, das durch essigsaures W. fast völlig ausgezogen werden kann. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, (1841) 396).] Wird zu 10 %ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. so lange KJ-Lsg. hinzugefügt, bis der Nd. sich wieder gel. hat, so scheidet sich das Doppelsalz K_2PbJ_4 in farblosen nadelförmigen Kristallen aus. F. C. H. BROOKS (*Chem. N.* 77, 191; *C.-B.* 1898, II, 89). KJ fällt nicht eine mit Weinsäure und dann mit NH_3 versetzte klare $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. S. M. JÖRGENSEN. — Alkalihypojodite geben braune PbO_2-Ndd. R. L. TAYLOR (*Chem. N.* 76, 27; *J. B.*

1897, 498). — HJO_3 und Alkalijodate fällen quantitativ, CH. A. CAMERON (*Chem. N.* 38, 145; *C.-B.* 1878, 696); aus essigsaurer Lsg. E. RUPP mit L. KRAUSS (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 435). — Dikaliumperjodat fällt aus angesäuerter Bleiacetatlsg. in der Kälte meist $PbHJO_5$. Nur zweimal entstand unter nicht ersichtlichen Bedingungen $Pb_3J_2O_{11}$. F. GIOLITTI (*Gazz. chim. ital.* 32, (1902) II, 340; *C.-B.* 1903, I, 559).

ε) Mit Phosphor- und Borverbindungen. — Alkaliphosphite fällen $PbHPO_3$. H. ROSE (*Pogg.* 9, (1827) 42, 221). — Na_2HPO_4 im Ueberschuß fällt aus schwach essigsaurer Bleiacetatlsg. in der Kälte hauptsächlich $PbHPO_4$; in der Hitze $Pb_3(PO_4)_2$, MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, (1821) 359), HEINTZ (*Pogg.* 73, (1848) 122), ALDERS u. STÄHLER (*Ber.* 42, (1909) 2261); in ungenügender Menge $Pb(NO_3)_2,Pb_3(PO_4)_2,2H_2O$ als swl. Nd., GERHARDT (*Ann.* 72, (1849) 85); aus $PbCl_2$-Lsg. ähnlich die Verb. $PbCl_2,2Pb_3(PO_4)_2$ als kristallinischen Nd. HEINTZ. Sehr empfindlich ist Na_2HPO_4 in ammoniakalisch essigsaurer Lsg. BRENSTEIN (*Pharm. Z.* 35, (1890) 282). Na_2HPO_4 in geringem Ueberschuß gibt aus normaler und basischer $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. sehr schnell vollständige Ndd., unl. in Na_2HPO_4. Ggw. von Invertzucker ändert daran nichts. A. BORNTRÄGER (*Z. angew. Chem.* 1894, 454, 521; *C.-B.* 1894, II, 495, 630). Ammoniumphosphat fällt auch aus amkal. Lsg. bei Ggw. von Weinsäure oder Ammoniumtartrat. G. VORTMANN u. A. BADER (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 577). — Pyrophosphatlsgg. fällen einen weißen amorphen Nd. von $Pb_2P_2O_7$. GERHARDT. — $(NaPO_3)_x$ gibt mit Bleinitrat $Pb_3P_6O_{18},3H_2O$ als kristallinischen Nd. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* 65, (1848) 304); G. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 369). — K_2HPSe_3 liefert einen bräunlichen Nd. W. MUTHMANN u. A. CLEVER (*Z. anorg. Chem.* 13, 191; *J. B.* 1896, 395). — Borax fällt basische Verbb. von verschiedener Zus. H. ROSE (*Pogg.* 87, (1852) 470). Aus der Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in fl. NH_3 scheidet $(NH_4)_2B_4O_7$ Bleiborat ab. FRANKLIN u KRAUS..

ζ) Mit Cyanverbindungen. — KCN fällt einen weißen im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. Nd. H. ROSE; E. RUPP (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 121). Cyanamid gibt bei Ggw. von NH_3 (zur Bindung der Anionen des Bleisalzes) eine unl. Verb. CHEM. WERKE VORM. DR. HEINRICH BYK (*D. R.-P.* 252272, 8. 4. 1911). — $K_4Fe(CN)_6$ liefert einen weißen Nd., dessen Zus. von den Bedingungen der Fällung abhängt. E. H. MILLER u. H. FISHER (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 537; *C.-B.* 1900, II, 810). $K_3Fe(CN)_6$ [fällt die Pb-Salze nicht (ältere Angabe)] gibt mit $Pb(NO_3)_2$ einen Nd., nach dessen Umlösen aus W. dunkelrote Kristalle von $Pb_2[Fe(CN)_6]NO_3,5H_2O$. E. MÜLLER u. O. DIEFENTHÄLER (*Ber.* 43, 2321; *C.-B.* 1910, II, 1133). — KSCN liefert mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ große, glänzende Kristalle von $Pb(SCN)_2$, LIEBIG (*Pogg.* 25, (1832) 546), mit basischem Bleiacetat die Verb. Pb(OH)(SCN). R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 570; *C.-B.* 1902, II, 330).

η) Mit Chromverbindungen. — Beim Eintragen von $PbCl_2$ in sd. CrO_3-Lsg. fällt ein äquimol. Gemenge von $PbCrO_4$ und $PbCr_2O_7$ als Haufwerk braunroter prismatischer Nädelchen. Beiacetat in HNO_3-Lsg. liefert mit CrO_3-Lsg. monokline Nädelchen von $PbCrO_4$ im Gemisch mit wenig $PbCr_2O_7$. O. MAYER (*Ber.* 36, 1740; *C.-B.* 1903, II, 98). — $(NH_4)_2CrO_4$ in kalt gesättigter Lsg. gibt in konz. Bleilsgg. einen gelben körnigen Nd. von $(NH_4)_2Pb(CrO_4)_2$. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 58, 412; *C.-B.* 1908, II, 760). K_2CrO_4 fällt aus Bleisalzen gelbes $PbCrO_4$; unl. in verd. HNO_3: rötet sich durch KOH oder NH_3 und wird dann löslich. Grenze der Rk. bei 1 T. Pb (als $Pb(NO_3)_2$) in 20000 T. W. Mit basischem Bleisalz entsteht ein

gelbroter Nd. HARTING. Tropft man zur Lsg. des $PbSO_4$ in Ammoniumtartrat K_2CrO_4, so entsteht zunächst ein ziegelroter Nd., wahrscheinlich von $PbO,PbCrO_4$. C. REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 924; *C.-B.* **1903**, II, 1107). S. a. unter Pb und Cr. — Die Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in fl. NH_3 wird durch $(NH_4)_2CrO_4$ gefällt. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, 1; *J. B.* 1899, 70).

ϑ) Mit Arsen- und Antimonverbindungen. — Alkaliarsenit fällt aus alkalischer Pb-Lsg. $Pb_3(AsO_3)_2$, STRENG (*Ann.* 129, (1864) 238); saures Kaliumarsenit aus Bleiacetat $2PO,As_2O_3$ im Gemenge mit As_2O_3, aus basischem $3PbO,As_2O_3$. C. REICHARD (*Ber.* 27, 1019; *C.-B.* **1894**, I, 1046). Di- oder Trinatriumarsenat schlagen aus basischer oder neutraler $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. $Pb_3(AsO_4)_2$ nieder. MITSCHERLICH. Na_2HAsO_4 des Handels gibt mit Bleiacetat einen Nd. von Tribleiarsenat, mit $Pb(NO_3)_2$ einen Nd. von Dibleiarsenat, gelegentlich mit einer gewissen Menge Tri- oder Monobleiarsenat gemischt. SP. U. PICKERING (*Proc. Chem. Soc.* 23, 35; *C.-B.* **1907**, I, 1307). [Weiteres unter Pb und As.] — $KSbO_3$ fällt aus $Pb(NO_3)_2$ Bleiantimonat als weißen, käsigen Nd., der durch Erhitzen unter Verlust von W. gelb wird. BERZELIUS. — K_3SbS_3 in verd. Lsg. (1 Mol. in 10 l) liefert einen kastanienbraunen voluminösen amorphen Nd. von $Pb_3(SbS_3)_2$, in konz. zunächst dieselbe Verb., bei Ueberschuß von K_3SbS_3 kristallinisches kastanienbraunes $KPbSbS_3$, das durch W. leicht in kristallisiertes $Pb_3(SbS_3)_2$ übergeführt wird. POUGET (*Compt. rend.* 129, 103; *J. B.* 1899, 507; *C.-B.* 1899, II, 359). Aus überschüssigem Na_3SbS_4 fällt Bleizucker dunkelbraunes $Pb_3(SbS_4)_2$. Verfährt man umgekehrt und kocht, so entsteht ein Gemenge von PbS und Sb_2O_5. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841) 223).

ι) Mit verschiedenen anorganischen Stoffen. — Ra-Emanation liefert CO und CO_2 (0.102 mg C auf 1 cmm Emanation), W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* 42, (1909) 2930); aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch NH_3 einen rotbraunen Nd., der die Fe-Rkk. gibt. A. TH. CAMERON u. W. RAMSAY (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 217; *J. Chem. Soc.* 91, (1907) 1593). — Stickstoffwasserstoffsäure oder in W. l. Azide fällen, auch in verd. Lsgg., PbN_6 unmittelbar. TH. CURTIUS u. J. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, 267; *J. B.* **1898**, 430). — GeS_2 liefert einen orangeroten Nd., der bald braunrot, dann schwarz wird. CL. WINKLER (*Ber.* 19, 210; *J. B.* **1886**, 379). — Alkaliwolframate, ANTHON (*J. prakt. Chem.* 9, (1836) 342), BERZELIUS, und -molybdate, BERZELIUS, C. BÄRWALD (*Dissert., Berlin* 1885; *J. B.* 1885, 525), geben weiße bzw. gelbe Ndd. Alkalimetawolframat fällt aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiße Flocken von $PbO,4WO_3,5H_2O$, SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* 83, (1861) 318), liefert mit $Pb(NO_3)_2$ ein in swl. seidenglänzenden Nadeln kristallisierendes Doppelsalz. LOTZ (*Ann.* 91, (1854) 74); A. ROSENHEIM u. FR. KOHN (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 252). — In Alkaliortho-, -pyro- und -metavanadat, ROSCOE (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 109), sowie in gesättigter $(NH_4)VO_4$-Lsg., A. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 299), gibt $Pb(C_2O_3O_2)_2$ Ndd. — K_2TeO_3 liefert mit Bleiessig einen voluminösen, etwas l. Nd., der beim Erhitzen unter Verlust von H_2O gelb wird, K_2TeO_4 einen weißen voluminösen schwer zu waschenden, in W. nicht ganz unl. Nd. (basisches Salz), mit Bleizucker einen weißen schweren Nd. (normales Salz), etwas l. in Wasser. BERZELIUS. — Beim Eingießen gemischter $Pb(NO_3)_2$- und $Ni(NO_3)_2$-Lsgg. in eine Lsg. von $(NH_4)NO_3$ in $NaNO_2$ entsteht ein braungelber schwerer Nd., der wohl ein Gemenge ist. C. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 433). — Bei Zusatz einer Bleiacetatlsg. zu einer Lsg. von Natriumkobaltnitrit fällt sofort gelbes pulvriges $3PbO,Co_2O_3,6N_2O_3,12H_2O$. A. ROSENHEIM u. G. KOPPEL (*Z. anorg.*

Chem. **17**, 1898) 48). — Durch Vermischen verd. Lsgg. von KNO_3, $Pb(NO_3)_2$ und $Ni(NO_3)_2$ mit $NaNO_2$ im Ueberschuß entsteht ein schweres braungelbes Pulver von $K_2PbNi(NO_2)_6$. C. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 432). — $Cu(OH)_2$ wirkt auf $Pb(NO_3)_2$ unter B. der grauen pulvrigen Verb. $PbO,Pb(NO_3)_2,H_2O$. A. MAILLE (*Compt. rend.* **134**, 233; *C.-B.* **1902**, I, 520). — Wird in eine Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ eine von $(NH_4)NO_3$ und $NaNO_2$ gegeben, so entsteht, selbst aus verd. Lsgg., $(NH_4)_2PbCu(NO_2)_6$ als kristallinisches fast schwarzes Salz von blauem metallischem Glanz. PRZIBYLLA (420). — Die photographische Entwicklung wird durch Bleisalze beschleunigt. Die Erscheinung läßt sich vorläufig nicht erklären. LÜPPO-CRAMER (*Phot. Corr.* **1913**, 311).

$\varkappa$) *Mit organischen Stoffen.* — Natriumalkoholate liefern durch doppelte Umsetzung mit PbJ_2 oder $Pb(NO_3)_2$ Bleimethylat, -äthylat, -isobutylat und -amylat als weiße, gegen Hitze und Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Körper. E. CHABLAY (*Compt. rend.* **153**, (1911) 953; *C.-B.* **1912**, I, 17). — Oxalsäure und Alkalioxalate fällen weißes PbC_2O_4, l. in $(NH_4)_2C_2O_4$. H. ROSE. Die Fällung durch Alkalioxalate erfolgt bis zu 100000facher Verd., PFAFF; die durch Oxalsäure auch aus Lsgg. mit überschüss. Säure, wenn sie verd. sind. WACKENRODER. — Galläpfeltinktur gibt einen strohgelben Nd. [Aeltere Angabe]. Sowohl Gallussäure als auch Tannin färben alkal. Bleilsg. karminrot. Sehr empfindlich. O. SCHEWKET (*Biochem. Z.* **54**, (1913) 277). Citarin (das Na-Salz der Anhydromethylencitronensäure) fällt schön kristallisierende Salze. L. VANINO (*Koll. Z.* **20**, (1917) 122). — Thioessigsäure schlägt aus neutralen Bleisalzlsgg. neben PbS Bleithioacetat nieder. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **45**, 341; *J. B.* **1895**, 1250). Kaliumdithiomalonat gibt mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen gelben, sich leicht schwärzenden Niederschlag. H. O. JONES u. CH. ST. ROBINSON (*J. Chem. Soc.* **101**, 935; *C.-B.* **1912**, II, 493). Cholate geben Ndd., l. in Na_2CO_3. E. HARNACK (*D. Med. Wchschr.* **1897**, 8; *Ap. Ztg.* **12**, (1897) 36). Sulfosalicylsäure- und neutrale Natriumsulfosalicylat-Lsgg. liefern mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ keinen Nd., auf Zusatz von NH_3 einen teilweisen, mit basischem Acetat einen reichlichen. E. BARRAL (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 447). — Urotropin gibt einen mikrokristallinischen Nd. Zum mikrochem. Nachweis geeignet. R. VIVARIO u. M. WAGENAAR (*Chem. Weekbl.* **54**, (1917) 157). — Bleitetraphenyl in Chloroformlsg. liefert mit J in Chloroformlsg. ein kräftig gelbes Pulver oder goldgelbe Blättchen von Bleidiphenyljodid, $Pb(C_6H_5)_2J_2$. Aus einer Lsg. von Bleidiphenylnitrat fällt NH_3 weißes pulvriges $Pb(C_6H_5)_2(OH)NO_3$, KBr weißes pulvriges $Pb(C_6H_5)_2Br_2$, Na_2HPO_4 weißes pulvriges $Pb_3(C_6H_5)_2(PO_4)_2$, Na_2CO_3 weißes pulvriges $Pb(C_6H_5)_2(OH)CO_3$, KCN weißes pulvriges $Pb(C_6H_5)_2(OH)CN$, $(NH_4)SCN$ weißes pulvriges $Pb(C_6H_5)_2(SCN)_2$, K_2CrO_4 gelbes $Pb(C_6H_5)_2CrO_4$, unl. in W. und in A. Aus Bleidiphenylacetat in wss. Essigsäure enthaltender Lsg. fällt H_2S-W. $Pb(C_6H_5)_2S$, das nach dem Umkristallisieren aus A. und Bzl. hellgelbe prismatische Kriställchen bildet. A. POLIS (*Ber.* **20**, (1887) 716). — Aus der eiskalten Lsg. des Dinatriumdiformylhydrazins fällt Bleiacetat amorphes Bleidiformylhydrazin. C. D. HARRIES u. E. KLANT (*Ber.* **28**, (1895) 2078). — Beim Einleiten von Methylmerkaptan in eine Lsg. von Bleiacetat entsteht ein gelber Nd. von Bleimethylmerkaptid, $Pb(SCH_3)_2$. J. OBERMEYER (*Ber.* **20**, (1887) 2918). — Von hydroxylhaltigen Farbstoffen fällen Alizarin, β-Nitroalizarin, Anthragallol. B. GUGGIARI (*Ber.* **45**, 2442; *C.-B.* **1912**, II, 1754). — Auf Lein- und Olivenöl wirken Pb-Verbb. als Trockner. W. MC D. MACKEY u. H. INGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **35**, (1916) 454; **36**, (1917) 317); INGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 319). Leinöl wird bei Luftzutritt durch Bleiweiß stärker umgewandelt als durch Zinkweiß. C. BOETTINGER (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 558). — Pb-Salze invertieren, wie fast alle Salze von Schwermetallen, infolge hydrolytischer Spaltung, Rohrzucker. Für $Pb(NO_3)_2$ beträgt die Inversionskonstante 0.00244, die Hydrolyse des Salzes 0.096 %. J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 120). — B. der Ndd. von $PbSO_4$, $PbCl_2$, PbJ_2 in Gallerten: J. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 110). —

Das Eiweiß fällen Bleisalze schon bei den kleinsten Konzz. Die Ausflockung geht bei zunehmendem Gehalt an Fällungsmittel durch einen Höchstwert und kann bei fortschreitender Salzkonz. auf Null sinken. Die Ndd. sind l. in überschüssigem Albumin. Beim Dialysieren der Eiweißmetallndd. erreicht die Beseitigung der Metallbestandteile praktisch bald eine Grenze. W. PAULI (*Beitr. chem. Physiol. Pathol.* **6**, 233; *C.-B.* **1905**, I, 983). — Ahorn-Prodd. geben mit basischem Bleiacetat einen dicken Nd., der nicht nur zur Klärung der Lsg. für die Polarisation, sondern auch ein Mittel zum Nachweis der Beimengung von raffiniertem Rohrzucker bildet (Bleizahl). A. L. WINTER u. J. L. KREIDER (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1204; *C.-B.* **1906**, II, 1287).

IV. Physiologisches Verhalten. A. *Giftigkeit* (*Saturnismus*). — Bleisalze bewirken (gleich anderen Metallsalzen) ($PbCl_2$ mehr als $Pb(NO_3)_2$) Agglutination und Hämolyse der roten Blutkörperchen. Diese Wrkg. steht weder zur Wertigkeit, noch zur chemischen Verwandtschaft und zur Konz. in irgendwelcher Beziehung. J. DUNIN-BORKOWSKI u. Z. SZYMANOWSKI (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 746; *C.-B.* **1909**, II, 1757). Analyse des Blutes eines Saturnisten: G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 26; *C.-B.* **1913**, I, 835).

a) *Akute Vergiftung.* α) *Auftreten*; *Zustandekommen.* — Die akute Bleivergiftung ist nach ZIMMERMANN selten (in den Berliner Kliniken 1 Fall gegen 200 chronische); kann gelegentlich durch Plumbo- und Plumbiverbb. veranlaßt werden. Bleiglätte, die seit geraumer Zeit als Abortinum gebraucht wird, führt sowohl zu akuter als auch chronischer Vergiftung. Trinken von Bleiessig (Liquor Plumbi subacetici, Plumbum aceticum basicum solutum) und Einnehmen zu großer Dosen von Bleizucker (Plumbum aceticum) haben mehrmals schwere akute Vergiftungen hervorgerufen. PILSKY (schriftliche Mitteilung) beobachtete sogar eine letal verlaufende Vergiftung infolge wiederholter Spülung der Vagina mit Bleiessigwasser. R. KOBERT (*Lehrb. der Intoxikationen, Stuttgart* **1906**, II, 353). — Bei täglichem Gebrauch von 60 bis 70 mg Pb und darüber machen sich die Krankheitserscheinungen in 3 bis 4 Wochen bemerkbar. Tägliche Dosen unter 0.35 mg sind sicherlich dauernd ungefährlich. Nach Tierverss. werden mindestens 5 bis 10 mg wenigstens 3 Wochen hindurch ohne jede Schädigung vertragen. Wahrscheinlich liegt die Vergiftungsgrenze für den Menschen um mehr als das 10fache höher als 0.35 mg, wenn eine solche Aufnahme die Dauer von 3 bis 4 Wochen nicht wesentlich überschreitet. A. GÄRTNER (*Viertelj. ger. Med.* **40**, 105; *C.-B.* **1910**, II, 901). Die letale Dosis für den gesunden ungeschwächten Erwachsenen ist größer als 50 g für Bleizucker, als 20 g für Bleiessig, als 25 g für Bleiweiß. Für Schweine und Hunde beträgt die letale Dosis des Bleizuckers 10 bis 25 g, für Pferde 500 bis 750 g. FRÖHNER bei KOBERT. — Vergiftung durch Geschosse: H. CURSCHMANN (*Therap. Monatsh.* **34**, 108; *C.-B.* **1920**, I, 589).

β) *Charakter der Giftwirkung.* — Bleisaum des Zahnfleisches oder grauschwarze Verfärbung ausgedehnter Teile des Mundes. Meist nur unbedeutende Veränderungen der Speiseröhre. Lederartige Beschaffenheit der Schleimhaut des Magens oder geringe Gastritis corrosiva mit Geschwürbildung. Dunkel-, ja Schwarzfärbung des Darminhaltes, wofern noch Pb anwesend ist. SCHMIDT bei KOBERT. Die Einw. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ auf den Darmtonus ist bei starker Lsg. hypotonisch, in schwacher hypertonisch. Ein Parallelismus zwischen der Wrkg. auf den Tonus und auf die rhythmischen Bewegungen des Darms besteht nicht. Auswaschen des Darms stellt die normale Funktion wieder her. SICCARDI (*Il Lavoro* **6**, 97; *Chem. Ztg.* **37**, (1913), II, 611). Bei Leichenfäulnis können Magen- und Darmschleimhaut durchweg schwärzlich aussehen infolge des B. von PbS. Bei per os vergifteten Haustieren kann der Befund recht uncharakteristisch sein. Am häufigsten werden noch gef Schwellung der Schleimhaut im vierten Magen und im Dickdarm, Hyperämie der Leber, stärkere Füllung der Blutgefäße, der Hirnhäute und des Gehirns, SCHMIDT bei KOBERT; auch Ansammlung seröser Fl. unter den Gehirn- und Rückenmarkshäuten bei Tieren. Bei den mit Alaninblei akut vergifteten Kaninchen und Meerschweinchen finden sich Herde entzündlicher Infiltrate in der Leber, den Nieren und Lungen, sowie trübe Schwellung und Vakuolisierung in den Epithelien der Leber, der Nieren, des Magens, Darmes, Pankreas und der Nebennieren.

KOBERT. Nach Eindringen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in den Magen findet sich sehr wenig Pb in der Leber. Die Resorption von Pb wird durch die Ggw. von Galle im Darm beschränkt. Der Puls wird beschleunigt. E. HARNACK (*D. Med. Wchschr.* **1897**, 8; *Ap. Ztg.* **12**, 36; *C.-B.* **1897**, I, 394).

γ) *Therapie.* — Sofortiges Entleeren des Magens und mehrtägiges Darreichen dünner Schwefelsäurelimonade. Oder Auswaschen des Magens mit 1%iger Lsg. von Na_2SO_4 oder $MgSO_4$. Oder Geben von Kaffee oder Tee, durch deren Gerbsäuren die Bleisalze recht vollständig gefällt werden. Na_2S, das innerlich in Dosen von 0.5 g von PEYRON empfohlen wird, nimmt sich sehr schlecht ein und belästigt den Magen erheblich. KOBERT. Zur äußeren Anwendung dient die mit Alkalisulfiden versetzte Seife, die zu deren Schutz Vaseline enthält und mit einem luftundurchlässigen Ueberzug (Paraffin, Wasserglas) versehen ist. CHEM. WERKE (vorm. Dr. C. ZERBE) (*D. R.-P.* 189873, 14. 7. 1904). Diese *Akremninseife* bildet ungiftiges PbS auf der Haut. E. TISCHLER (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] **9**, 19; *C.-B.* **1906**, I, 579). Die Seife ist nicht zu empfehlen. F. BLUM (*Wien. med. Wchschr.* **1904**, 538); TH. UMBACH sowie O. MERKENS (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 595, 655). Die *Sulfidseifen der Hygienischen Gesellschaft* in Dresden enthalten mit Zucker geschm. S, der sich beim Gebrauch unter Entw. von H_2S fein verteilt abscheidet und rotes PbS_x bildet, das leichter als PbS von der Epidermis zu entfernen sein soll. J. F. SACHER (*Seifensieder-Z.* **39**, 894; *C.-B.* **1912**, II, 2128).

b) *Chronische Vergiftung.* α) *Auftreten.* — Chronischer Saturnismus befällt die Arbeiter der Bleihütten und der Pb verarbeitenden Industrien, die Maler, Drucker, Schriftsetzer usw., sowie jeden, der bleihaltiges W., bleihaltige Pflanzen, Milch und Fleisch, bleihaltige Tiere genießt oder bleihaltige Gegenstände (Koch- und Trinkgeschirr, Kinderspielzeug, Bleipapier zum Einpacken von Schnupftabak oder Tee, Bleifarben, Zinküberzug der Telegraphendrähte, Bleiüberzug der Nähseide usw.) benutzt. KOBERT.

β) *Quellen.* — Der chronische Saturnismus kann die verschiedensten Ursachen haben:

Bleihaltige Flüsse sind z. B. die Innerste im Hildesheimschen, die auf 50 bis 60 km Pb mit sich führt, sowie der Bleibach in der Rheinprovinz. Solche Gewässer überziehen namentlich nach Ueberschwemmungen die umliegende Niederung mit einer Schicht bleihaltigen Schlammes und Sandes und vergiften dadurch den Erdboden. KOBERT. Vergiftungen durch Trinkwasser: HELWES (*Viertelj. ger. Med.* **31**, 408; *C.-B.* **1906**, II, 539); O. FERRIER (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 407; *J. B.* **1901**, 216). [Vgl. a. die Angaben beim chem. Verhalten des Pb gegen W., S. 99ff.] Das $CaCO_3$ bildet eine Schutzschicht auf den Bleiröhren, die durch Entfernen eines Ueberschusses an CO_2 aus dem W. bewahrt werden kann. M. NEISSER (*Gesundheitsing.* **36**, (1913) 920; *C.-B.* **1914**, I, 281). Massenvergiftungen durch bleihaltiges Leitungswasser. A. KUTSCHERA (*Wien. klin. Wchschr.* **29**, 135; *C.-B.* **1916**, I, 517). Gesundheitsschädigungen durch Milch, die in Fläschchen aus Bleiglas (14% Pb) sterilisiert ist. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] **18**, (1918) 291; *C.-B.* **1919**, I, 972). Trauben und Wein: Gefährlichkeit nach Behandlung der Weinstöcke mit Bleiarsenat. L. MOREAU u. E. VINET (*Compt. rend.* **151**, (1910) 1068, 1147; **152**, (1911) 1057; *C.-B.* **1911**, I, 420, 507, 1877); A. GAUTIER (*Compt. rend.* **152**, (1911) 1060). Pb- und As-Gehalt der Trauben, Kerne, Weine und besonders der Hefen: F. MUTTELET u. F. TOUPLAIN (*Ann. Fals.* **5**, 9; *C.-B.* **1912**, I, 938); P. CARLES u. L. BARTHE (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, 413; *C.-B.* **1912**, I, 2054). Brotmehl nahm dadurch Pb auf, daß die Löcher des Mühlsteines mit Pb ausgegossen worden waren. NIEMANN (*Arch. Hyg.* **69**, 223; *C.-B.* **1909**, II, 53); daß Vertiefungen in den Mühlsteinen mit fast reinem Bleizucker gefüllt waren. PRITZKOW (*Z. Hyg.* **17**, 164; *C.-B.* **1894**, II, 337). Massenvergiftungen durch Mehl: KUTSCHERA. Tee, der in bleihaltiger Zinnfolie verpackt ist, kann wenn er trocken ist, nicht zur Vergiftung führen. BORDAS (*Ann. Fals.* **6**, 566; *C.-B.* **1913**, II, 2056). Marzipankarotten, mit denen Blätter gegessen wurden, die mit Berliner Blau und Bleichromat gefärbt waren, führten zu Bleivergiftungen. Das Papier der Blätter enthielt 6.96% Asche, wovon 45.66% Pb. Jede Karotte enthielt 0.25 mg Pb in Form von Chromat, das schon durch 0.1 n. HCl gel. wird. R. KRŽIŽAN (*Z. öffentl. Chem.* **17**, 31; *C.-B.* **1911**, I, 912). — Gefährlichkeit von Pb-Verbb. in Industrie

und Haushalt: J. Grünwald (*Oesterr. Chem.-Ztg.* [2] 12, 33; *C.-B.* 1909, I, 931). Gewerbliche Vergiftungen in England 1914 bis 1917. T. M. Legge (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 385). Bleivergiftungsgefahr in Betrieben und Vorkehrungen dagegen: L. Spiegel (*Naturwss.* 1, (1913) 347); Rambousek (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 882); Arbeitsstat. Amt im Handelsminist. (*Bleivergiftungen in hüttenm. u. gewerbl. Betrieben, Wien* 1903). Im Zinkhüttenbetrieb: K. Halbey (*Viertelj. ger. Med.* [3] 50, (1915) 256). Der Aufnahme von Pb durch die beschmutzte Hand, Lebensmittel usw. kommt weniger Bedeutung zu als der Einatmung. Die Gefahrengröße durch diese hängt ab von der Menge, der Verteilung und der Löslichkeit der Bleiverbb. L. Teleky, H. Gerbis u. P. Schmidt (*Die Frühdiagnose der Bleivergiftung, Schriften aus d. Gesamtgeb. der Gewerbehyg.* [2], Heft 5, 1919; *Chem. Ztg.* 45, (1921), II, 57). In Hütten kann Pb als durch ungünstige Umstände verdichteter Staub oder als PbO in den Menschen eindringen. Es kann durch verhältnismäßig niedrig verdampfende Begleiter der Bleierze mitgerissen werden. Aus Schmelzkesseln gelangt bei 500° bis 520° kein Bleidampf in die Luft. L. Lewin (*Z. Hyg.* 73, 154; *C.-B.* 1913, I, 1712). Die Luft über den Bleischmelzkesseln der Schriftgießereien erfährt gegenüber der Raumluft bei normalem Arbeiten weder durch Verdampfen noch durch Verstäuben eine gesundheitsschädliche Erhöhung des Bleigehalts. R. Heise (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 51, (1918) 15). Bei Tulaarbeitern kann Vergiftung durch swl. Pb-Verbb. erzeugt werden. Holtzmann u. E. v. Skramlik (*D. Med. Wchschr.* 40, (1914) 1066; *C.-B.* 1915, I, 1177). Gefahr der Vergiftung durch As beim Bleilöten: G. Lunge (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 1169; *C.-B.* 1905, I, 278). Vergiftungen durch Anstriche und Tapetenfarben. E. O. Rasser (*Chem.-techn. Wchschr.* 3, (1919) 335). — Die Hauptgefahr beim Arbeiten mit Bleifarben entsteht durch Verstäuben, Verspritzen usw., nicht durch Verdunsten. H. E. Armstrong u. C. A. Klein (*J. Soc. Chem. Ind.* 32, 320; *C.-B.* 1913, I, 269). Mehr als 2 Tage alte Bleifarbe scheint keine bleihaltigen Dämpfe mehr auszusenden. Herman (*J. Pharm. Chim.* [7] 19, 453; *C.-B.* 1919, IV, 725). Die Vergiftungen, die in frisch mit Bleiweiß gestrichenen Räumen beobachtet wurden, sind nicht auf Blei zurückzuführen, sondern auf die ungesättigten Aldehyde, die aus dem Leinöl unter Einw. der Farbe entstehen. E. C. C. Baly (*J. Soc. Chem. Ind.* 31, 515; *C.-B.* 1912, II, 1047). Bleichromat zum Färben von Geweben sollte nicht verwendet werden. K. B. Lehmann (*Arch. Hyg.* 16, 315; 19, 115; *C.-B.* 1893, I, 1036; 1894, I, 87); Schuchardt u. Wehling (*Festnr. Corresp.-Bl. ärztl. Ver. Thüringen, Mai* 1893). — Vergiftung durch Schnupftabak. K. Verlaan (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 6, (1894) 367; *C.-B.* 1895, I, 295). — Gefahren, welche die Verzinnung von Küchengeräten mit stark bleihaltigem Zinn für die menschliche Gesundheit birgt: P. Carles (*Rev. intern. falsif.* 20, 162; *C.-B.* 1908, I, 2195). Frisch verzinnte Kochgeschirre, die durch ihre bleigraue Farbe aufgefallen waren, zeigten in der abgeschabten Verzinnung 18.6 bis 21.8% Pb. Durch $^1/_2$stündiges Kochen mit 200 ccm 4%iger Essigsäure gingen bis 2.7 mg in Lsg. R. Kržižan (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 10, 247; *C.-B.* 1905, II, 1112). Verzinnungen und Lötungen kupferner „Wasserschiffe" mit 28 bis 48% Pb sind gesundheitlich bedenklich. F. M. Litterscheid (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 23, 440; *C.-B.* 1912, I, 2052). — Topfglasuren: Schlecht glasierte Gefäße geben auch bei gewöhnlicher küchenmäßiger Behandlung Pb in zum Teil beträchtlichen Mengen an die Speisen ab. Das Verhalten der Glasur gegen saure Speisen und Getränke ist dem gegen 4%ige Essigsäure ganz ähnlich. An diese dürfen nach den in Oesterreich geltenden Bestt. Eß-, Trink- und Kochgeschirre bei $^1/_2$stündigem Kochen kein Pb abgeben. Fr. Schmidinger (*Z. österr. Ap.-Ver.* 43, 677; *C.-B.* 1905, II, 565). St. Petersburger Tongeschirre geben an 4%ige Essigsäure bis 28.8 mg Pb auf 1 l ab, Marasuew; andere russische (108 Proben) beim ersten Kochen 0 bis 4.055 g. In k. NaCl-Lsg. lösen sich nur Spuren. Grüne Glasuren gaben mehr Pb ab als rote. J. M. Brückmann (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 9, 1; *C.-B.* 1905, I, 699). Durch das Auskochen eines neuen Topfes mit 3%ig. Essigsäure läßt sich Bleifreiheit nicht sicher nachweisen. Zum mindesten muß man die innere Glasur mit einem spitzen Instrument verschiedentlich ritzen sowie mehrmals den Topf mit der Versuchsfl. auskochen und jedesmal wieder erkalten lassen. A. Bruno (*Ann. Fals.* 3, 71; *C.-B.* 1910, I, 1938). Citronen- und Milchsäure in

0.5%ig. Lsg. greifen bei gewöhnlicher Temp. stärker an als 4%ige Essigsäure. N. P. MARASUEW (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **15**, (1908) 338). Läßt die Glasur wenige mg Pb in saure Lsg. gehen, so kann die Verwendung des Geschirrs nur bei häufigen Wiederholungen zu chronischer Vergiftung führen, da akute Schädigungen der menschlichen Gesundheit erst durch Aufnahme von 20 und mehr g l. Pb-Verbb. zustande kommen. Wenn auch 2 mg Pb in 1 l eine größere Menge darstellt als dauernd ohne jeden Schaden genossen werden kann, so sind doch glasierte Tongeschirre, die beim ersten Kochen mit 4%ig. Essigsäure jene Menge abgeben, unbedenklich. Denn die 4%ige Essigsäure löst mehr Pb als die gebräuchlichen sauern Speisen, die Geschirre werden nur in größern Zwischenräumen, verwendet und die gel. Menge nimmt mit jedem Kochen ab. DEPUTATIONSBERICHT von FLÜGGE u. HEFFTER (*Viertelj. ger. Med.* [3] **44**, 301; *C.-B.* **1912**, II, 1783). Auch die Glasur von schon lange gebrauchtem irdenen Geschirr kann noch Pb an die verschiedensten Nahrungsmittel abgeben. G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar.* **37**, 476; *C.-B.* **1904**, II, 852; *Boll. Chim. Farm.* **44**, (1905) 157). Die Geschirre dürfen nicht zu schwach gebrannt sein. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **33**, 203; *C.-B.* **1910**, I, 580). Beim Brennen ist Reduktion zu vermeiden. Zähigkeit und Dicke der Glasur spielen ebenfalls eine Rolle. W. PUKALL (*Sprechsaal* **44**, 391, 407, 425; *C.-B.* **1911**, II, 997). Die Glasur ist umso leichter l. in 4%ig. Essigsäure, je schneller sie abgekühlt ist. H. EISENLOHR (*Sprechsaal* **43**, (1910) 389); V. TAFNER (*Sprechsaal* **43**, (1910) 654). Aus der Löslichkeit der gepulverten Glasur läßt sich nicht auf die Giftigkeit der aufgebrannten schließen. Ggw. von Al_2O_3 beeinträchtigt, mehr mit steigender Menge, die Löslichkeit des Pb; über 0.1 Mol. Al_2O_3 nicht, wenn der SiO_2-Gehalt sich dem 2½fach sauren Silikat nähert. EISENLOHR. Der Einfluß des Al_2O_3 und der Abkühlungsgeschwindigkeit ist zu bestreiten. H. PISTORIUS (*Sprechsaal* **43**, (1910) 576). Preißelbeeren, die in Geschirren mit Bleiglasur aufbewahrt worden waren, enthielten in einem Vol. von 6 l 2.48 g Pb. Der Topf gab noch 0.4245 g Pb an 4%ige Essigsäure ab. E. v. RAUMER u. H. SPAETH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **5**, 414; *C.-B.* **1902**, I, 1413). Für gefrittete Bleiglasuren verlangt das Gesetz in England, daß durch 25%ige HCl bei 15° nicht mehr als 5% der Pb gel. werden dürfen. Die Wrkg. von HCl, Essigsäure, Milchsäure und einem Gemisch aller Säuren ist bei derselben Temp. fast die gleiche und verhält sich bei 37.7° bis 40° gegenüber 15° wie 5 : 3. Pepsin verzögert etwas die lösenden Wrkg. der Säure, verhältnismäßig geringe Mengen von Kohlehydraten, Fetten und Proteinen um etwa 22%, umso mehr, je voller der Magen ist. Das Lösen des Pb hört auf, sobald die Glasurfritte in den Darm gelangt ist. Im Magen l. gewordenes Pb kann als $PbCl_2$ durch die Magenwandung hindurch in den Körper eintreten. In alkal. Lsg. und bei Ggw. von Nährstoffen und Enzym findet keine Diffusion des $PbCl_2$ durch eine Dialysatormembran statt, voraussichtlich also auch keine Diffusion des Pb im Darm, sodaß die toxische Wrkg. der Bleiglasur nur auf die im Magen sich abspielenden Vorgänge zurückzuführen sein dürfte. Die Prüfung mit verd. HCl ist zur Beurteilung der Löslichkeit der Glasur im menschlichen Magen wohl geeignet. Sie gibt auch ein richtiges Bild über die abs. Giftwrkg. einer solchen gefritteten Glasur. W. THOMASON (*Trans. Engl. Ceram. Soc.* **9**, 148; *Sprechsaal* **1911**, 159; *C.-B.* **1911**, I, 1311; *Chem.-Ztg.* **36**, (1912) II, 75). Die Widerstandsfähigkeit gegen 4%ig. Essigsäure hängt von dem Verhältnis der basischen zu den sauren Oxyden ab, T. E. THORPE u. C. SIMMONDS (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 113; *J. Chem. Soc.* **79**, 791; *C.-B.* **1901**, I, 1391); steigt von 1 Mol. PbO : 1.5 SiO_2 bis : 2.5 und nimmt dann stetig ab (bis $4SiO_2$). [S. a. unter Pb und Si.] P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* **26**, (1918) 247). — Stark bleihaltige Kapselverschlüsse für Gefäße mit Wein, Milch, Konserven usw., die verzinnt sind, bergen kaum eine Gefahr in sich [vgl. S. 93], außer wenn der Gefäßinhalt stark sauer ist. Zu vermeiden ist ihr Anstrich mit Bleifarben. TH. SUDENDORF (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **24**, 386; *C.-B.* **1912**, II, 1572). Beim Spülen von Bierkrügen ist die Uebertragung gesundheitsschädlicher Mengen Pb auf den menschlichen Organismus aus Deckeln mit 8.6% Pb und Beschlägen mit 34.6% Pb nicht zu befürchten. A. HEFFTER u. F. SACHS (*Viertelj. ger. Med.* **42**, 326; *C.-B.* **1911**, II, 1543). [Ueber Einw. von Senf auf Deckel s. S. 93.] — Spielwaren: In der Literatur ist kein Fall verzeichnet, daß durch 33% Pb enthaltende Puppenspielservice oder auch durch Schreihähne oder Trillerpfeifen ein Kind erkrankt sei. Der Speichel

löst, selbst im Gemisch mit säuerlichen Nahrungsmitteln, Pb nicht. Das Metall, das beim Spielen abgebissen oder abgerieben in den Magen kommt, kann in 1 Stunde höchstens 1 bis 2 mg betragen, wovon wahrscheinlich nur 0.02 bis 0.03 mg gel. werden. Da das Abbeißen nicht regelmäßig lange Zeit hindurch geschieht, so ist eine Vergiftung auf diesem Wege ausgeschlossen. Auch durch die Aufnahme von der Haut kann Vergiftung nicht herbeigeführt werden. A. Gärtner (*Viertelj. ger. Med.* **40**, 105; *C.-B.* **1910**, II, 901). Durch das Halten bleierner Trillerpfeifen im Munde wird selbst bei Ggw. stark saurer Speisen und Getränke kein Pb gel., doch werden durch das Herumkauen mit den Zähnen auf der Pfeife Metallteilchen in fein verteiltem Zustande losgetrennt, deren Menge in 2 Stunden etwa 2 bis 3 mg beträgt. Durch Behandlung von fein verteiltem Pb bei Bluttemp. mit 500 ccm saurem Magensaft, dessen Säuregehalt den in der Natur beobachteten Verhältnissen einigermaßen entspricht, geht schon in 4 Stdn. Pb in lösliche Form über. Wie sich die Lösungsverhältnisse im menschlichen Magen gestalten werden, bleibt zweifelhaft. A. Beythien (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **3**, 221; *C.-B.* **1900**, I, 1169). Die aus Kinderspielwaren aufgenommenen Mengen Pb (von Speichel 0.9 bis 2.8 mg, von den Speisen 0.4 bis 1.6 mg) sind verhältnismäßig gering im Hinblick auf die im praktischen Leben außerordentlich lange Dauer der Einw. Die Gefahr, daß bei bestimmungsgemäßem Gebrauch solcher Spielwaren Gesundheitsschädigungen eintreten können, ist somit nicht groß. O. Mezger u. W. Fuchs (*Z. angew. Chem.* **21**, 1556; *C.-B.* **1908**, II, 623). Durch 0.1 n. HCl werden aus Bleiweiß bei Ggw. einer Deckschicht, wie in den Abziehbildern, nur sehr geringe Mengen Pb gel. Die Mengen, die infolge Verschluckens von Bildteilchen durch Kinder von dem Magensaft gel. werden, sind etwa mit denjenigen zu vergleichen, die unter Umständen in 1 l normalem Trinkwasser beim Durchfließen durch Bleiröhren enthalten sein können. Eine Gefährdung der Gesundheit durch bleiweißfreie, aber $PbSO_4$ oder $PbCrO_4$ enthaltende Abziehbilder dürfte nicht zu befürchten sein. K. Beck u. Ph. Stegmüller (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **34**, 446; *C.-B.* **1910**, II, 1280). Von 57 Proben enthielten 44 auf 100 qcm Papierfläche 2 bis 137 mg Blei. H. Lührig (*Pharm. C.-H.* **46**, (1905) 845). — Bei einer Frau, die sich 10 Jahre lang mit der Blumenmacherei beschäftigte, wurde Bleiparalyse beobachtet. Ein Blatt des Papiers für die Blumen von 0.380 qcm Oberfläche enthielt 0.506 g $PbCrO_4$ bzw. 0.324 g Pb. Auf dieselbe Fläche ber., enthielten Papiere des Handels verschiedener Farbe 0.147 bis 0.888 g Pb als $PbCrO_4$. Speichel löst merkliche Mengen des $PbCrO_4$ auf. J. B. Charcot u. P. Yvon (*J. Pharm. Chim.* [6] **5**, 375; *C.-B.* **1897**, I, 1216). — Zahnpasten in Bleituben können Pb-Verbb. aufnehmen, die dann in den Mund und den übrigen Körper gelangen. (*Veröff. Ges.-Amt* **43**, (1919) 57). — Puder als Ursache der chronischen Vergiftung; Symptome und Heilung. G. Quargnali u. P. Albertoni (*Ann. Chimica* **19**, (1894) 257). — Die Gelbfärbung von 4 Bleistiften enthielt 0.2075 bis 0.2587 g $PbCrO_4$ bzw. 0.1330 bis 0.1658 g Pb. Durch das Kauen an solchen Bleistiften kann eine chronische Bleivergiftung eintreten. Fr. Wiedemann (*Chem. Ztg.* **27**, 299; *C.-B.* **1903**, I, 1037). — Bleiweißhaltige Lohe, die als Streu verwendet wird, hat zu tötlichen Bleivergiftungen (hervorstechende Lungenerscheinungen) bei Pferden geführt. Habersang (*Berl. tierärztl. Wchschr.* **1918**, 383; *C.-B.* **1919**, III, 66).

γ) *Giftwirkung und -Verteilung.* — Das Pb greift bei chronischer Vergiftung gleichzeitig und unabhängig voneinander das Blut, die glatte und quer gestreifte Muskulatur, die Epithelien der drüsigen Organe und die lebenswichtigen Elemente des Zentralnervensystems an. Schwere Schädigung der roten Blutkörperchen ist eine der ersten und häufigsten Wrkgg. Kobert (360). Von den Froschmuskeln wird das Pb des $Pb(C_2H_3O_2)_2$ sehr schnell nach der Injektion durch Adsorption festgehalten, tritt aber mit der Muskelsubstanz bei mittlerer Temp. nicht in Verb. Die Einw. auf die Muskelsubstanz wird durch Temperaturerhöhung hervorgerufen und kann durch Veränderung der Temp. mannigfach abgeändert werden. J. Th. Cash (*Arch. exp. Path.* **1908**, *Suppl.*, *Schmiedeberg-Festschr.*, 93; *C.-B.* **1908**, II, 1944). — Quantitativ wird die Wrkg. bedingt durch die Dichte des Blei-(Eiweiß-)Stroms, der durch den Organismus kreist, viel weniger durch die Dauer der Einw. Nachweisbare Retention des Pb findet nicht statt. E. Erlenmeyer (*Z. exp. Path.* **14**, 310; *C.-B.* **1913**, II, 1692). Auf den Umlauf des Pb durch den Organismus haben die Proteinstoffe und NaCl Einfluß. Zanardi (*Boll. Chim. Farm.* **35**, (1896) 289). Doch ist auch unter diesem Einfluß die Löslichkeit des Bleis im Blut gering. Sie wird durch CO_2 und Bikarbonate für sich verringert. L. Santi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, (1904) 748; *C.-B.* **1905**, I, 109). Kolloides Pb ist in verhältnismäßig großen Gaben (bis 0.5 g auf 1 kg) für Hunde und Kaninchen unschädlich; geht in das Gel über. R. Meneguzzi (*Arch. Farmacol.* **20**, (1915)

67; *C.-B.* **1916**, I, 25). Hämolytische Wrkg. von Pb (wie anderer Metalle) und seinen Oxyden in Pulverform: A. FEDELI (*Arch. Farmacol. sperim.* 22, 184; *C.-B.* **1916**, II, 1038). Tiere vertragen 5 bis 10 mg Pb täglich mindestens 3 Wochen ohne Schädigung. Für den Menschen ist bei gleicher Dauer die tägliche Dosis wahrscheinlich die mehr als zehnfache. Bei mehrmonatiger bis zweijähriger Aufnahme treten Zeichen von Bleivergiftung anscheinend erst bei ständigen Tagesmengen von 4 bis 7 mg auf. A. GÄRTNER (*Viertelj. ger. Med.* **40**, 105; *C.-B.* **1910**, II, 901). Eine scharfe Grenze läßt sich für die Schädlichkeit nicht festlegen. W. mit weniger als 0.3 mg Pb in 1 l ist aber wohl unschädlich. H. KLUT (*J. Gasbel.* 54, 409; *C.-B.* **1911**, II, 43). Bei Verabreichung kleiner Gaben von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ an Kühe und Ziegen wird die Milch am 2. oder 3. Tage bleihaltig (0.0009 bis 0.002 %). Eine Ziege, die täglich 1 g Plumbum aceticum erhielt, starb nach 14 Tagen. Eine Kuh vertrug 10 bis 15 g täglich längere Zeit. BAUM u. SEELIGER (*Arch. Tierheilk.* 21, 297; *C.-B.* **1895**, II, 683; *Milchztg.* 25, 87; *J. B.* **1897**, 918). Für die Giftwrkg. ist nicht die Löslichkeit der Bleiverbb. in W., sondern ihre Resorptionsfähigkeit durch die Verdauungssäfte maßgebend. Die meisten Salze gehen mit den sauren Eiweißderivaten des Magens l. Verb. ein. Daher unterscheidet sich die Giftigkeit des l. Bleiacetats von derjenigen des unl. Bleiweißes oder der Bleiglätte nur sehr wenig. PbS bleibt allein ungel. und ist deshalb nicht giftig. Salze, die sich jenseits des Darmtraktus befinden, werden in basisches Bleicarbonat umgewandelt und im Verlaufe des ganzen Verdauungsschlauches ausgeschieden. Eine Ausscheidung des Pb durch die Nieren findet nicht statt. Im Magen und in den oberen Darmabteilungen abgesetztes Pb kann durch die Verdauungssäfte resorbierbar gemacht und so, ohne daß von neuem Gift aufgenommen wird, zu Rezidiven führen. F. BLUM (*Wien. med. Wchschr.* **1904**, 538; *C.-B.* **1904**, II, 143). Die Aufnahme von Pb aus $PbCO_3$, $PbCrO_4$ und $PbO,PbCrO_4$ in gesundheitlich bedenklichen Mengen durch die Wrkg. von Pankreas- und Darmsaft ist nicht zu befürchten. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, 191; *C.-B.* **1913**, II, 2101). Die Löslichkeit von Bleiweiß im Magen steigt mit der Abnahme der Nahrung, ist proportional der Säuremenge und umgekehrt proportional dem Proteingehalt der Nahrung. THOMASON (*Sprechsaal* **43**, (1910) 325). Die leichte Löslichkeit des Bleiweißes im Magensaft erklärt die schnelle Giftwrkg. mancher Sorten Bergkreide auf Tiere. R. KRŽIŽAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] 8, 173; *C.-B.* **1905**, II, 1571). Die Resorption des Pb erfolgt nicht nur vom Magendarmkanal aus, sondern auch von der äußeren Haut, in Dampf- und Staubform selbst von der Lunge aus. Einw. auf den Magendarmkanal bei Katzen (Röntgenunters.): F. WASSERMANN (*Arch. exp. Path.* 79, 383; *C.-B.* **1916**, I, 852). Die Aufnahme anorganischer Bleiverbb. (Bleipulver, Mennige) durch die Haut erfolgt durch die Oelsäure des Hautsekrets und infolge der Löslichkeit des Bleioleats in Aether, CHR. VOGT u. J. L. BURCKHARDT (*Arch. Hyg.* 85, (1916) 323); nicht in nennenswerten Mengen. PH. O. SÜSSMANN (*Münch. Med. Wchschr.* 65, (1918) 1407; *C.-B.* **1919**, I, 307). — Einführung von Bleihydrosol und Bleiacetat in nicht toxischen Mengen in den Organismus fördert den N-Umsatz. Die stärkere N-Ausscheidung wird in den nächsten Tagen teilweise ausgeglichen. Die Harnstoffausscheidung ist vermehrt; die Einw. auf die Harnsäure ist weniger entschieden und gleichmäßig; im ganzen nimmt die Ausscheidung auch hier zu. L. PRETI (*Biochem. Z.* 21, 551; *C.-B.* **1909**, II, 2026). Bei den mit Bleiweiß (per os) vergifteten Tieren zeigt sich eine Zunahme des Gesamtpurin-N. Diese steigert sich oft in auffallender Weise mit der Zunahme der Vergiftung und kann nicht durch eine vermehrte Harnsäureausscheidung erklärt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um eine unmittelbare Beeinflussung des Stoffwechsels durch das Pb. Die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen gegen hypisotonische Lsgg. ist bei den mit Pb vergifteten Tieren gegenüber normalen nicht verändert. Hingegen ist die Widerstandskraft der Erythrocyten gegenüber 0.1 n. Lauge und Saponinlsg. bei den mit Pb vergifteten Kaninchen bedeutend herabgesetzt. RAMBOUSEK (*Z. exp. Path.* 7, 686; *C.-B.* **1910**, I, 2127). — Bei experimenteller Vergiftung durch subkutane Injektion von Bleiacetat zeigen Gehirn, Knochen und Knochenmark einen hohen Gehalt an Pb, einen sehr viel kleinern die Leber, Niere und Muskeln, einen äußerst geringen das Blut. K. OPPENHEIMER (*Dissert., Berlin*

1898; *C.-B.* 1898, II, 1279). In kleinen Gaben innerlich als $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gegebenes Pb findet sich zum geringsten Teil, aber doch sehr deutlich nachweisbar im Urin und Schweiß vor. G. DIESSELHORST (*Berl. klin. Wchschr.* 45, 1404; *C.-B.* 1908, II, 1118). Nach dem Tode durch Bleiencephalopathie wiesen im ganzen (in 100 g) die Leber 43 (2.846) mg Pb, das Gehirn 25.634 (1.913), die Nieren 9.529 (3.074), der Harn nur Spuren auf. F. PANCIER (*Bull. sci. pharmacol.* 20, (1913) 261). Nach dem Tode fanden sich im Dickdarm und seinem Inhalt 0.52 % Pb, im Dünndarm 0.043 g, in der Leber 0.05 g, im Gehirn 0.0008 g, in der Lunge, im Magen und in der Niere Spuren, im Herzen nichts; nach BLYTH in der Leber 0.016 bis 0.018 g, in den Nieren 0.003 bis 0.053 g, im Gehirn 0.072 bis 0.08 g. L. HUGOUNENQ (*J. Pharm. Chim.* [6] 8, (1898) 529). In der Leber wird das Pb nur an das Globulin gebunden. A. RIVA (*Arch. Farmacol.* 14, (1912) 406; *C.-B.* 1913, I, 1047). Adrenalingehalt der Nebennierenkapsel bei Bleivergiftungen: TEDESCHI (*Il Lavoro* 5, (1912) 217, 231; *Chem. Ztg.* 37, (1913) II, 255).

δ) *Charakter der Giftwirkung.* — In den meisten Fällen chronischer Vergiftung fehlen die örtlichen Erscheinungen oder treten zurück. Es kommt erst verhältnismäßig spät zu einem komplizierten chronischen Vergiftungsbilde, das sich nach HUSEMANN aus Störungen des Allgemeinbefindens und der Ernährung, der Empfindung, im Sensorium, der Bewegung und nach KOBERT aus Störungen des Stoffwechsels und der Exkretionsorgane zusammensetzt. KOBERT (360). Der Verlauf der chronischen Pb-Vergiftung ist sehr mannigfach. Nach der Häufigkeit nimmt die Kolik die erste Stelle ein. KOBERT (371). Abscheidung von Chloriden im Harn während der Bleikolik. NISTICÒ (*Il Lavoro* 5, (1912) 234). Bei chronischer Bleivergiftung fehlt oft das Bild der typischen Bleikolik. A. SCHIFF (*Wien. klin. Wchschr.* 32, 387; *C.-B.* 1919, II, 283). An diese reihen sich Arthralgie, Muskelparalyse, Nephritis, Hirnleiden und Anästhesie. KOBERT. Gicht kommt vielleicht durch die Wrkg. des Pb allein zustande. Doch wird Harnsäure nicht im Blut angestaut, sondern übererzeugt. H. LÜTHJE (*Ueber Bleigicht usw., Dissert., Berlin; Z. klin. Med.* 29, 266; *C.-B.* 1896, I, 972). Zus. des Blutserums eines Saturnisten bei G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 7, 26; *C.-B.* 1913, I, 835). Der Ausgang ist bei richtiger Therapie meist günstig, wenn auch oft dauernde Störungen zurückbleiben und Rezidive häufig sind. Der Tod tritt in den letalen Fällen entweder unter Gehirnerscheinungen ein oder sehr langsam durch die früher als Tabes saturnina bezeichnete Krankheit, die im wesentlichen Marasmus ist, und durch Hydrops. Das Gift wird im Organismus, falls nicht Gegenmittel verwendet werden, viele Monate lang teilweise zurückgehalten und kann dadurch immer wieder von neuem Symptome veranlassen. KOBERT (371).

Für die Erkennung der gewerblichen Gefahrengrenze ist die zahlenmäßige Best. der basophil punktierten Erythrocyten von Bedeutung. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* 63, 1; *C.-B.* 1908, I, 402); SCHNITTER (*D. Med. Wchschr.* 45, 711; *C.-B.* 1919, III, 400). Das Aussehen des Stuhls kann Fingerzeige geben. N. WELWART (*D. Med. Wchschr.* 45, 939; *C.-B.* 1919, IV, 719). Unzuverlässig ist das Auftreten des „Bleisaums“, der schwärzlichen schmalen Linie am Zahnfleisch. KOELSCH (*Z. angew. Chem.* 33, (1920) 2). Zur Frühdiagnose dienen die Bleifärbung, der Bleisaum, die Blut- und Harnunters. L. TELEKY, H. GERBIS u. P. SCHMIDT (*Die Frühdiagnose der Bleivergiftung*, 1919; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 57).

ε) *Bekämpfung der Bleigefahr und Ersatzmittel für Bleifarben.* — Verhütung von Vergiftungen. APT (*Soz. Techn.* 11, (1912) 446; *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 255); L. SPIEGEL (*Naturwss.* 1, (1913) 374); C. VAN EIJK (*Chem. Weekbl.* 2, (1905) 541). Bekämpfung bei Herst. von Bleifarben und andern Bleiverbb. auf Grund der Verordnung vom 7. Jan. 1920: F. KOELSCH (*Chem. Ind.* 43, (1920) 200). Schutzvorrichtungen gegen die Aufnahme von Pb an Schmelzkesseln. L. LEWIN (*J. Hyg.* 73, 161; *C.-B.* 1913, I, 1833). Das weitporige Berkefeldfilter ist zum Entgiften bleihaltigen Leitungswassers geeignet, wenn sich auf der Kerze eine Filterschicht von $Fe(OH)_3$ bildet. Es wird an der Oberfläche, im wesentlichen als $Pb(OH)_2$ zurück-

gehalten. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* **80**, (1913) 62; **82**, (1914) 351; *C.-B.* **1913**, II, 1258; **1915**, I, 563). Zutritt von Luft scheint eine quantitative Entfernung des Pb auf die Dauer unmöglich zu machen. J. DROST (*Gesundheitsingenieur* **38**, (1915) 37). Glasuren sind aus einer wl. Bleifritte und einer bleifreien Fritte herzustellen. Bleiweiß, freies PbO oder Pb_3O_4 sollen in ihnen nicht vorhanden sein. L. PETRIK (*Sprechsaal* **47**, (1914) 1; **53**, (1920) 405). Trocknes Mahlen der Glasur hat bedeutende Abnahme der Löslichkeit in HCl zur Folge. W. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 470; *C.-B.* **1904**, I, 620). Verwendung bleifreier Glasuren: B. BERGE (*Sprechsaal* **47**, 99, 113; *C.-B.* **1914**, I, 1310; II, 440); J. DOERNER (*Sprechsaal* **47**, 390; *C.-B.* **1914**, II, 514). Durch Rösten von PbS erhaltenes $PbSO_4$ ist ein vollwertiger Ersatz für Bleiweiß, der in den Gebrauchs- und Körperfl. unl. ist. WILLENZ (*Bull. Assoc. Belge* **15**, 230; *C.-B.* **1901**, II, 667). Ersatz durch Zinkweiß: Gemische von Zinkweiß mit andern Stoffen können Bleiweiß nach keiner Richtung ersetzen. P. BECK (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 270, 305). Der Ersatz der Blei- durch Zinkfarben ist technisch und hygienisch erstrebenswert. J. L. BRETON (*Compt. rend.* **136**, 1446; *Ann. Chim. Phys.* [7] **30**, 554; *C.-B.* **1903**, II, 305; **1904**, I, 201). Unter bestimmten Bedingungen sind mit Zinkweiß ebenso gute Anstriche wie mit Bleiweiß zu erzielen. A. LIVACHE (*Compt. rend.* **132**, (1902) 1230). Ein vollwertiger Ersatz ist bisher nur bei Chromrot durch Teerfarblack erreicht. Zurzeit können weder für künstlerische noch für technische Zwecke die Bleifarben völlig ausgeschieden werden. Die Hygiene der Bleigefahr kann sich nur auf die Verhütung einer Pb-Aufnahme in den Körper beschränken. H. TRILLICH (*Z. öffentl. Chem.* **11**, (1905) 419; *C.-B.* **1906**, I, 201). Die bunten Bleifarben dürften sich in der Mehrzahl der Fälle durch andere ungiftige Körperfarben ersetzen lassen. M. RAGG (*Oesterr. Chem.-Ztg.* [2] **12**, 62, 212; *C.-B.* **1909**, I, 1255; II, 1002). Vgl. a. J. GRÜNWALD (*Oesterr. Chem.-Ztg.* [2] **12**, 146, 214; *C.-B.* **1909**, II, 228, 1002). Anwendung und Ersatz von bleihaltigen Farben und Präparaten; Einfluß der Zus. der bleihaltigen Emaillen auf deren Löslichkeit bzw. Giftigkeit; Salze, die ungiftige Bleiglasuren für Steingut ergeben; erfolglose Verss., in Glasflüssen den Bleigehalt durch Zusatz von anderen schweren Metallen (Zn, Bi) zu verringern oder gänzlich zu beseitigen; Einrichtungen zur Herst. bleihaltiger Fritten; Oelfarbenanstriche; Ersatz von Bleiweiß durch Zinkweiß: I. BRONN (*Chem. Ind.* **29**, 105; *C.-B.* **1906**, I, 1502).

B. *Autolyse.* — Die Autolyse der Leber wird durch kleine Mengen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder von $Pb(NO_3)_2$ begünstigt, durch große Mengen gehemmt. Im erstern Falle wird die B. von Monoaminosäuren und von Purinbasen gefördert, im letztern Falle hintangehalten. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ verzögert die bei der Autolyse stattfindende Abnahme der Albumosen in der Leber. L. PRETI (*Z. physiol. Chem.* **58**, 539; *C.-B.* **1909**, I, 1026). Die B. von Harnsäure durch das Ferment Xanthinoxydase wird durch kleine Mengen $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ begünstigt, durch größere Mengen gehemmt. Die Salze beeinflussen nicht die Zers. von Harnsäure durch das mikolytische Ferment. L. PRETI (*Il Lavoro* **5**, 307; *Biochem. Z.* **45**, 488; *C.-B.* **1912**, II, 1929; *Chem. Ztg.* **37**, (1913), II, 255). Die Verbb. des Pb gehören zu den „tumoraffinen" Stoffen. Sie steigern bei intravenöser Zufuhr die Autolyse der Tumorzellen. Vorbedingung der Wirksamkeit ist die Ablagerungsfähigkeit in kolloider Form. C. NEUBERG u. W. CASPARI (*D. Med. Wchschr.* **38**, (1912) 375).

C. *Wirkung des Bleis auf Pflanzen, Fermente und Bakterien.* — Das Zellgewebe der Pflanzen nimmt Pb aus seinen Lsgg. auf. Die sehr geringe Menge kann durch Verwendung konz. Lsgg. nicht merklich gesteigert werden. Andererseits erfolgt die Aufnahme kräftig, denn sie geht noch aus sehr verd. Lsgg. vor sich. H. DEVAUX (*Compt. rend.* **133**, 58; *C.-B.* **1901**, II, 434). In bleihaltigem Boden wachsen Pflanzen normal. KLIEN (*Dingl.* **221**, (1876) 287). PbO im Boden hemmt nicht das Keimen von Bohnen, wirkt stimulierend auf das von Mais, bei 0.25 % giftig auf das von Pferdebohnen. U. VARVARO (*Staz. sperim. agrar. ital.* **45**, (1912) 917; *C.-B.* **1913**, I, 546). $Pb(NO_3)_2$ wirkt bis zu einem gewissen Grade günstig auf die Vegetation. J. STOKLASA (*Compt. rend.* **156**,

153; *C.-B.* **1913**, I, 821). $Pb(NO_3)_2$ wirkt auf Pflanzen als Reizstoff. Es scheint seine Wirksamkeit zu behalten, wenn es im Boden in $PbSO_4$ und $PbCO_3$ übergeht. A. STUTZER (*J. Landw.* **64**, (1916) 1). S. a. unter V, H. Einw. von Luft, die fein verteiltes PbO enthält, auf junge Fichten: A. STÖCKHARDT (*Arch. Pharm.* **200**, 170; *C.-B.* **1872**, 521). Gesundheitsschädlichkeit des Bespritzens von Pflanzen mit As-Pb-Brühen: G. SONNTAG (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **49**, (1914) 502; *C.-B.* **1915**, I, 450). — Pb (in gärende Fll. gebracht) ist für Hefe ein mittelstarkes bis starkes Gift. Das Pb-Sn-Paar verhält sich etwa ebenso wie die Legierung. L. NATHAN, auch mit A. SCHMIDT (*C.-B. Bakteriol.* [II] **12**, 93; auch **14**, 289; **15**, (1905) 349; *C.-B.* **1904**, II, 374; **1905**, I, 1749; **1906**, I, 101). 0.1 g Bleizucker tötet 10 g Hefe. TH. BOKORNY (*C.-B. Bakteriol.* [II] **35**, 118; *C.-B.* **1912**, II, 1484). Er ist chem. gebunden: Die Rk. mit K_2CrO_4 versagt. TH. BOKORNY (*Allg. Brauer- u. Hopfenztg.* **54**, (1914) 1173). Pb bildet in Nährböden stark desinfizierende Salze. TH. MESSERSCHMIDT (*Z. Hyg.* **82**, 289; *C.-B.* **1916**, II, 1055). 7.5‰ige $Pb(NO_3)_2$-Lsg. hindert die Entw. von Kulturen des Tuberkelbacillus. A. LUMIÈRE u. J. CHEVROTIN (*Bull. gén. Thérap.* **165**, 959; *Chem. Ztg.* **37**, (1913), II, 693). Einw. auf Bakterien: PH. EISENBERG (*C.-B. Bakteriol.* [I] **82**, (1918) 69; *C.-B.* **1919**, I, 103). Auf Pb eintrocknende Keime sterben ab; schneller als auf Fe, Al, Ni, Zn, Sn; langsamer als auf Pt, Au, Ag, Messing, Kupfer. L. BITTER (*Z. Hyg.* **69**, 483; *C.-B.* **1912**, I, 1391).

V. Verwendung des Bleis und seiner Verbindungen. — Einfluß der Verunreinigungen auf die Verwendbarkeit des Metalls. G. BRIGEL (*Ber.* **6**, 191; *Dingl.* **207**, (1873) 490).

A. *Im Laboratorium.* a) *Metall.* — Als Dampfbad für Tempp. von 100° bis 200°. H. SPRENGEL (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 458; *Monit. scient.* [3] **3**, 1009; *J. B.* **1873**, 987). — Eignet sich wesentlich schlechter als Pt für Widerstandthermometer, F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **40**, 635; *C.-B.* **1913**, I, 1856); hat sich für tiefe Tempp. statt des Pt-Thermometers nicht bewährt. L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] **59**, (1919) 168). Verbleite Pt-Drahtelektroden für thermochem. Messungen. C. KRAHMER (*Z. Elektrochem.* **26**, 97; *C.-B.* **1920**, I, 766). — Als Antikathode in Röntgenröhren bei Unters. der Spektren der X-Strahlen. A. MULLER (*Arch. phys. nat.* [5] **1**, (1919) 127). Als Absorbierer für γ-Strahlen. M. ISHINO (*Phil. Mag.* [6] **33**, (1917) 129). — Zur Best. des Alters eines Minerals dient das Verhältnis U : Pb, wobei außer Th-Pb auch gewöhnliches in Frage kommt. A. HOLMES u. R. W. LAWSON (*Phil. Mag.* [6] **29**, (1915) 673) — Pb- statt Pt-Schalen bei der Analyse von Chromeisenstein. C. HÜTTER (*Z. angew. Chem.* **32**, (1919) 380; *C.-B.* **1920**, II, 515). Zur Reduktion des Fe und Abscheidung des Sn bei der Analyse von W-Erzen. A. R. POWELL (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 285; *C.-B.* **1919**, IV, 254). Zu Reduktionszwecken, statt Zn unter gewissen Bedingungen für die Chloride des Fe, U und Sn. FR. STOLBA (*Listy chem.* **11**, 225; *C.-B.* **1887**, 1240).

b) *Verbindungen.* — Im Fluß bei der Ansiedeprobe des Ag. Bei der trockenen Bleiprobe. A. COPALLE (*Ann. chim. anal.* **8**, (1903) 412; *C.-B.* **1904**, I, 55). Als Zusatz zur K-Na-Boraxprobe. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 102; *J. B.* **1898**, 263). Zur Analyse der Silikate. A. LECLÈRE (*Compt. rend.* **125**, (1897) 893; *C.-B.* **1898**, I, 221); R. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 460; *C.-B.* **1911**, I, 756). Zur Unters. der Steinkohle. C. G. BAERT (*Pharm. Weekbl.* **45**, 985; *C.-B.* **1908**, II, 980). Zur Wertbest. des Graphits. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* **216**, 45; *J. B.* **1875**, 940); H. SCHWARZ (*Dingl.* **171**, (1864) 77; *Dingl.* **216**, 45; *J. B.* **1875**, 940). Zum Nachweis von Baumwollsamenöl im Olivenöl. A. LIVACHE (*Monit. scient.* [3] **13**, 299; *J. B.* **1884**, 1671); A. CHENEVRIER (*Monit. scient.* [4] **2**, 1180; *J. B.* **1888**, 2592). Zur Entfärbung des Weins. E. FORMENTO (*Staz. sperim. agrar.* **17**, 158; *J. B.* **1889**, 2567). „Bleioxydlackmusseide" als Reagens auf Säuren. F. EMICH (*Monatsh.* **23**, 76; *C.-B.* **1902**, I, 948). — Pb_3O_4. — Zur Best. des Au-Gehalts der Au-Bäder. A. H. ALLEN (*Analyst* **1**, 178; *J. B.* **1876**, 1003). Zum Nachweis des Mangans. P. A. MEERBURG (*Chem. Weekbl.* **2**, 639; *C.-B.* **1905**, II, 1466). — PbO_2. — Zur Trennung des Cl vom Br und Jod. G. VORTMANN (*Ber.* **13**, 325; *J. B.* **1880**, 1151; *Ber.* **15**, (1882) 1106; *Monatsh.* **3**, (1882) 510; *Ber. Wien. Akad.* [II] **86**, (1882) 244; *Z. anal. Chem.* 22, (1883) 566); L. MÜLLER u. G. KIRCHER (*Ber.* **15**, 812; *J. B.* **1882**, 1264). Als Oxydationsmittel. POLLACCI (*L'Orosi* **8**, 325; *Arch. Pharm.* [3] **24**, 176; *C.-B.* **1886**, 241).

Als Anode bei der elektrolytischen Oxydation von $Cr_2(SO_4)_3$. C. Müller u. M. Soller (*Z. Elektrochem.* **11**, 863; *C.-B.* **1906**, I, 178). Bei der oxydierenden Alkalischmelze. C. Graebe u. H. Kraft (*Ber.* **39**, 794; *C.-B.* **1906**, I, 1153). Als Absorptionsmittel für höhere Stickstoffoxyde [s. unter PbO_2] und für S bei der Elementaranalyse, M. Dennstedt u. F. Hassler (*Z. anal. Chem.* **42**, 417; *C.-B.* **1903**, II, 634); zweckmäßig als Pulver mit Asbest geschüttelt. O. Binder (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 522). Bedenklich ist der CO_2-Gehalt und das Zurückhalten von CO_2. Eine allgemeine Anwendung statt Cu usw. ist nicht anzuraten. H. Weil (*Ber.* **43**, 149; *C.-B.* **1910**, I, 761). Die Bedenken bestehen nicht. M. Dennstedt u. F. Hassler (*Ber.* **43**, 1197; *C.-B.* **1910**, I, 2032). Zur Entfernung des NH_4SH aus dem Filtrat der NH_4SH-Gruppe. St. Bogdan (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 594; *C.-B.* **1903**, II, 394). — Zur Destillation von Guajakol. R. Pschorr u. M. Silberbach (*Ber.* **37**, 2149; *C.-B.* **1904**, II, 206). — $Pb(NO_3)_2$. — Als Reagens auf Rohrzucker, Traubenzucker und Pyrogallussäure. M. Plessy (*Monit. scient.* [4] **3**, 1244; *J. B.* **1889**, 2468). Basisches als Klärmittel für Zuckeranalysen. Fr. Herles (*Böhm. Z. Zuckerind.* **13**, (1889) 559; **14**, (1890) 343; *Z. Ver. Zuckerind.* **1909**, 782; *C.-B.* **1889**, II, 860; **1890**, II, 219; **1909**, II, 1277); Fr. Poupě (*Böhm. Z. Zuckerind.* **16**, 5; *C.-B.* **1892**, I, 416). — $PbCO_3$. — Gefälltes, fein verteiltes $PbCO_3$ zur Reinigung und Entfärbung von Fll., in denen Zuckerarten polarimetrisch, volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden sollen; auch bei der Unters. auf Alkaloide, sowie zur Abscheidung des Mannits, des Glycerins und anderer Stoffe. G. Marpurgo (*Pharm. Post.* **31**, 17; *C.-B.* **1898**, I, 532). — Bleiacetat. — Zur volumetrischen W-Best. H. Lavers (*Chem. N.* **109**, 97; *C.-B.* **1914**, I, 1375). Als Klärmittel bei der Analyse von Harn und Körpersäften. H. Grossmann (*Biochem. Z.* **1**, 339; *C.-B.* **1906**, II, 1141). Alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zur Best. der Bleizahl von Asa foetida. E. F. Harrison u. P. A. W. Self (*Pharm. J.* [4] **36**, 218; *C.-B.* **1913**, I, 1143). Basisches als Klärmittel bei der optischen Analyse des Zuckers und zuckerhaltiger Stoffe. A. Bornträger (*Z. angew. Chem.* **1904**, 454, 521; *C.-B.* **1904**, II, 495, 630); W. D. Horne (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **23**, (1905) 635, 638, 1409; *Z. Ver. Zuckerind.* **1906**, 825; *C.-B.* **1906**, I, 969; II, 824); H. u L. Pellet (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, (1906) 473; *C.-B.* **1907**, I, 510); in Ggw. von Tanninlsg. J. Grossfeld (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **29**, 51; *C.-B.* **1915**, I, 638). Zur Best. der „Bleizahl" von Ahornsirup und -zucker. A. L. Winton u. J. L. Kreider (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1204; *C.-B.* **1906**, II, 1287). Ammoniakalischer Bleiessig zur Fällung der Raffinose. Lopès (*J. fabr. sucr.* **30**, 34; *Chem. Ztg.* **13**, (1889) II, 283); T. Koydl (*Oesterr. Z. Zuckerind.* **20**, (1891) 700; **21**, (1892) 92; *C.-B.* **1892**, I, 187, 653); J. Weisberg (*Oesterr. Z. Zuckerind.* **20**, (1891) 892; *C.-B.* **1892**, I, 416). Schwach basische Bleiacetatlsg. zu Vergleichsproben für feuer- und galvanisch verzinkte Eisenbleche. W. A. Patrick u. W. H. Walker (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, (1911) 239); O. W. Storey (*Met. Chem. Engng.* **11**, (1913) 194); auch neutrale und saure. G. W. Heise u. A. Clemente (*Philippine J. Sci.* **11**, (1916) 135; *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 552; *Z. angew. Chem.* **31**, (1918) II, 53). Mit Bleiessig durchtränkte Seide (Bleiseide) als empfindliches Reagens auf H_2S. Emich. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Pb zum Nachweis von Nitraten durch die Diazork. (Rosafärbung) der Nitrite F. Hahn (*86. Vers. d. Naturf.; Chem. Ztg.* **44**, (1920) 757). — Bleicyanat. — Zur Darst. von Harnstoff durch Hydrolyse. A. C. Cumming (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 234; *J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1391; *C.-B.* **1904**, I, 160). — Ca_2PbO_4. — Als O-Ueberträger bei Aschenanalysen. [Literatur bei Ca_2PbO_4.] — Bleichromat. — Zur Absorption von S bei der Elementaranalyse; zweckmäßig als Pulver mit Asbest durchgeschüttelt. O. Binder (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 522).

B. *In der Metalltechnik.* a) *Metall.* — Seit langer Zeit zur Herst. von Kugeln, Schrot. Kolloides zur Herst. von Geschossen. H. Kužel (*D. R.-P.* 200466, 1. 5. 1906; *C.-B.* **1908**, II, 555). Zum Ausfüttern alter Rohre (Barkole-Rohre). G. F. W. Barckmann Söhne (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 186). Zum Verlöten von Bleiröhren; Geschichte. E. O. von Lippmann (*Chem. Ztg.* **36**, 437; *C.-B.* **1912**, I, 1945). Zum Ueberziehen des Eisens. J. A. Graham (*Dingl.* **251**, 69; *J. B.* **1884**, 1697); H. Altpeter (*St. u. Eisen* **36**, (1916) 773); Ch. Baskerville (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 152). [Reichhaltige sonstige Literatur.] Verbleien durch Zerstäuben und Aufspritzen. Der Ueberzug kann mit dem darunter liegenden Fe durch Erhitzen auf 320° verschweißt werden. Metallisator (*D. R.-P.* 318462, 1. 2. 1915). [Ueber Verbleien durch Elektrolyse s. S. 119ff.] Zu Medaillen. Ihr Haltbarmachen. F. Rathgen (*Chem. Ztg.* **27**, 825; *C.-B.* **1903**, II, 775).

b) *Legierungen.* — Durch Na gehärtetes Pb zur Herst. von Kugeln. [Eigene Angabe.] Pb mit sehr kleinen Mengen Alkali- oder Erdalkalimetall bewährt sich als Lagermetall. [Zahlen im Original.] G. K. Burgess u. R. W. Woodward (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 660). Eine zähe Legierung dafür mit feinem Korn ist eine von Pb mit 1% Na und 0.2 Cu. W. Stockmeyer u. H. Hanemann (*D. R.-P.* 304244, 25. 3. 1917; *Met. Erz* **17**, (1920) 16). Mechanische Vereinigung von Pb und W zu massiven Körpern.

E. Polte (*D. R.-P.* 149 440, 30. 9. 1902; *C.-B.* **1904**, I, 772). Zum Verbleien sind besser als reines Pb, das schlecht auf Schwarzblech haftet, geeignet Legierungen aus 67% Pb und 33 Sn oder 30 T. Pb, 2 Cu, 5 Sn, 2 Sb. Temp. 355° bis 360°. Hartmann (*Metalltechn.* **46**, 52; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 152). Zum Hintergießen von Galvanos dienen Legierungen aus Pb, Sn und Sb. Man kann (auch für Stereotypie und Letternmetall) Sn durch Hg, Sb durch As vollständig oder teilweise ersetzen. M. Schlötter (*D. R.-P.* 316 369, 27. 8. 1916; *Chem.-Ztg.* **44**, (1920), II, 143; *Met. Erz* **17**, (1920) 16). Als Weichlot ist mit wenig Hg versetztes Pb geeignet. Höveler u. Dieckhaus (*D. R.-P.* 306 118, 11. 8. 1916).

c) *Verbindungen.* — Verbleien durch Ansieden oder Kontakt [s. a. S. 139] unter Zusatz von Katechu zum sauren oder alkal. Bade, Berlin-Burger Eisenwerk A.-G. (*D. R.-P.* 314 789, 5. 10. 1918; *C.-B.* **1919**, IV, 1004); von PbO_2 oder einer andern leicht O abgebenden Verb. als Depolarisator. Berlin-Burger Eisenwerk A.-G. (*D. R.-P.* 313 258, 20. 6. 1918; *C.-B.* **1919**, IV, 498). Vor dem elektrolytischen Verbleien dünner Ueberzug durch Ansieden oder Kontakt, z. B. aus 35 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 5 g Essigsäure und 5 g Glutin in 10 l W. bei 80° bis 100°. Montag & Laube (*D. R.-P.* 310 176, 14. 9. 1917; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 92). PbS dient zum Schutze der Vereinigungsstellen von Al mit andern Metallen. A. Lang (*D. R.-P.* 282 328, 4. 12. 1913; *C.-B.* **1915**, I, 588). Ein Lot besteht aus 98% Pb, 1 $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 1 SnS_2. A. Seracchi (*Engl. P.* 133 900. 1. 4. 1919, *Prior.* 10. 1. 1919). [Weitere Verwendungsarten in Muspratt's *Chemie, 4. Aufl., Braunschw.* **1888**, I, 1636.] Gemenge von Bleiweiß mit Zinkgelb ($ZnCrO_4$) als Stahlschutzfarbe. C. Ellis für Ellis Foster Co. (*Am. P.* 943 670, ert. 21. 12. 1909).

C. *In der Elektrotechnik.* a) *Metall.* — Für Akkumulatoren (auch Legierungen und Verbb.). [Näheres unter PbO_2.] Zu Schmelzsicherungen. R. Edler u. R. Schuster (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* [2] **19**, 143; *C.-B.* **1910**, I, 695); G. J. Meyer (*Zur Theorie der Schmelzsicherungen, München u. Berlin* **1906**, 96). Für elektrische Dampflampen. J. Starck u. R. Küch (*Physikal. Z.* **6**, 438; *C.-B.* **1905**, II, 532).

b) *Legierungen.* — [S. a. unter den einzelnen.] Pb-Alkali-Legierungen für elektrische Gaslampen. F. Skaupy (*D. R.-P.* 308 851, 17. 5. 1913; *Chem. Ztg.* **43**, (1919) II, 6; *C.-B.* **1918**, II, 1000). Pb mit 3 bis 10% Cd (und 0.1 bis 1 Zn) als Träger der wirksamen M. von Sammlern. Accumulatoren-Fabrik A.-G. (*D. R.-P.* 320 096, 28. 6. 1917).

c) *Verbindungen.* — Oxyde für Primär- und Sekundärelemente. Zur Herst. von Elektroden [s. a. S. 136] preßt man PbO_2-Pulver und überzieht dann die Arbeitsflächen noch mit PbO_2. M. Stefani (*D. R.-P.* 231 583, 2. 4. 1909). PbO_2 für galvanische Elemente, W. Beetz (*Sitzungsber. Bayr. Akad.*; *Pogg.* **150**, (1873) 535), und für Akkumulatoren [Näheres unter PbO_2]; als Ueberzug auf Kohleelektroden. Konsortium für elektrochemische Industrie (*D. R.-P.* 195 117, 3. 3. 1906; *C.-B.* **1908**, I, 1105). $PbCl_4$ als Depolarisator für Zellen vom Danielltypus. J. Strachan (*Chem. N.* **98**, 102; *C.-B.* **1908**, II, 1149). PbJ_2 zur allmählichen Gas-Entw. in Metallfaden-Glocken. Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 258 558, 31. 12. 1911; *Chem. Ztg.* **37**, (1913) II, 246). Ein Gemenge aus Pb, Sb und S oder ihre Verb. dient als veränderliches Widerstandselement. T. W. Case (*Am. P.* 1298 457, 19. 2. 1917; 1298 627, 16. 5. 1917).

D. *In der Glas- und Emailindustrie.* a) *Metall.* — Zur Färbung des Glases. P. Ebell (*Dingl.* **213**, 53, 497; *J. B.* **1874**, 1136).

b) *Verbindungen.* — PbO. — Zur Erzeugung von Bleikristallgläsern. G. Wagner (*Dingl.* **243**, 66, 152; **244**, 400; **246**, 30, 84; *J. B.* **1882**, 1418); L. Bock (*D. R.-P.* 157 135, 18. 9. 1902; *C.-B.* **1905**, I, 637). Zur Herst von Glasuren. E. Berdel (*Sprechsaal* **49**, (1916) 346, 353); (auch Pb_3O_4 und Bleiweiß) A. S. Watts (*Trans. Am. Ceram. Soc.* **17**, (1915) 474; *J Soc. Chem Ind* **36**, (1917) 877); M. Thomason (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 470; *J. B.* **1904**, 757); W. P. Rix (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, 124; *C.-B.* **1900**, I, 1043; *J. B.* **1900**, 474); T. E. Thorpe u. Ch. Simonds (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 791; **97**, (1910) 2282; *C.-B.* **1901**, I, 1391; II, 508; **1911**, I, 269); W. Schuhmacher (*Dingl.* **248**, 170; *J. B.* **1883**, 1711). Die blutrote chinesische Glasur enthält 8.20% PbO. Ch. Otsuki (*Z. angew. Chem.* **18**, 1054; *C.-B.* **1905**, II, 522). Beseitigung der Haarrissigkeit von Bleiglasuren durch fremde Oxyde. F. Kraze u. A. Popow (*Sprechsaal* **44**, 278; *C.-B.* **1911**, II, 106). PbO und Bleiborat mit Lavendelöl als Flußmittel beim Platinieren von Glas. X. (*Dingl.* **273**, 479; *J. B.* **1889**, 2691). — Pb_3O_4. — Zur Herst. von Bleifluß. L. Elsner (*Pogg.* **115**, 508; *Dingl.* **165**, 34; *J. B.* **1862**, 175). — PbS. — Gibt ein schwärzliches bis braunes Glas. R. Zsigmondy u. C. Haller (*Dingl.* **273**, 29; *J. B.* **1889**, 2689). — Ca_2PbO_4. — In der Glasindustrie und Keramik. G. Kassner (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 375). — $PbO\text{-}SnO_2$. —

Eine durch Glühen einer Legierung von Sn (5.4 T.) und Pb (16.6 T.) erhaltene Mischung der Oxyde (sogen. Calcine) dient zur Herst. von Emaille. J. Boeck (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, 158; *J. B.* **1889**, 2692).

E. *In der Gummi- und Fettindustrie.* — PbO [s. a. bei diesem] beschleunigt die Heißvulkanisation des Kautschuks. E. Schulze (*Gummi-Ztg.* **18**, 749; *C.-B.* **1904**, II, 377); W. Esch (*Gummi-Ztg.* **19**, 977; *C.-B.* **1905**, II, 1646); C. O. Weber (*Gummi-Ztg.* **19**, 272; *C.-B.* **1905**, I, 906); E. Seidl (*Gummi-Ztg.* **25**, (1911), 710, 748); H. P. Stevens (*J. Soc. Chem. Ind.* **34**, (1915) 524; **35**, (1916) 874; *C.-B.* **1915**, II, 445; **1917**, I, 288); R. Ditmar (*Gummi-Ztg.* **29**, (1916) 425). Bleioleat gegen Klebrigkeit von Kautschuck (*J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) R. 290). — PbO zur Spaltung der Fette. W. Schrauth (*Seifensieder-Ztg.* **35**, 441; *C.-B.* **1908**, I, 1910); Fr. Swarts (*Bull. Acad. Belg.* **1903**, 441; *C.-B.* **1903**, II, 486); J. B. Hannay (*Chem. N.* **89**, (1904) 175; **90**, (1904) 223). Bleiverbb. als Katalysatoren beim Bleichen von Palmöl durch h. Luft. S. G. Sastry (*J. Chem. Soc.* **107**, (1915) 1828; *C.-B.* **1916**, I, 445). — Zur Gewinnung von reinem Glycerin aus dieses enthaltenden Fll. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co. (*D. R.-P.* 303 805, 17. 6. 1917, und Zusätze 305 174, 6. 7. 1917, 305 175, 25. 9. 1917; *Chem. Ztg.* **43**, (1919) II, 273). — Zur Herst. von Leinölfirnis und Firnispapier. E. Thorey (*Industrieblätter* **1874**, 229; *Dingl.* **214**, 427; *J. B.* **1874**, 1197). In Resinate lassen sich etwa 16 % Pb einführen, in Linoleate 26. L. G. Radcliffe u. C. W. Palmer (*J. Soc. Chem. Ind.* **34**, 644; *C.-B.* **1915**, II, 503). Bleielaeosterarat (28 % Pb) erhöht die Trockenkraft des Leinöls bedeutend. L. E. Wise u. R. A. Duncan (*J. Ind. Eng. Chem.* **7**, 202; *C.-B.* **1915**, I, 1234). Unterschiede der Pb- von den Mn-Firnissen: W. Lippert (*Z. angew. Chem.* **16**, 365; *J. B.* **1903**, 918). PbO neben MnO_2 in Siccativen. A. Schwarcman für S., S. u. H. Kellogg (*Am. P.* 1291 185, 2. 5. 1910; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A. 330). Bleiborat ist als Grundlage für Oelfarben besser als andere Bleiverbb. oder Kupferborat. J. Meurant (*D. R.-P.* 223 754, 28. 4. 1908). Mennige-Leinöl-Kitt zum Flicken von Quarzwaren. F. Browne (*Pharm. J.* [4] **45**, (1917) 86). Mennige- oder PbO-Glycerinpaste zum Füllen von Akkumulatorenträgern. [Näheres unter PbO_2.]

F. *In der Anstrichtechnik und Faserstoffindustrie.* — Als weiße Farben werden außer Bleiweiß benutzt: sein Gemenge mit (z. B. 40 %) ZnO und basisches Bleisulfat in Mischung mit ZnO (z. B. mit 75 % $PbSO_4$, 20PbO, 5ZnO, oder, unmittelbar aus Mischerzen erzeugt, „leaded zincs“ und „zinc lead pigments“ mit 5 bis 35 % basischem Bleisulfat), S. J. Cook (*J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) 137); Gemenge von Bleiweiß mit $BaSO_4$, G. von Rockenthien (*D. R.-P.* 171 460, 7. 5. 1904; *C.-B.* **1906**, II, 726); Gemenge von basischem $PbCO_3$, $PbSO_4$, ZnO und $CaSO_4$ und (oder) $CaCO_3$. G. v. Reinolts (*D. R.-P.* 117 149, 21. 12. 1899). Chlorhaltiges Bleiweiß: S. Ganelin (*D. R.-P.* 98 341, 29. 4. 1896; *C.-B.* **1898**, I, 912). Durch Teerfarbstoffe oder Metallverbb. gefärbtes Bleiweiß: J. B. Tibbits (*D. R.-P.* 80 779, 22. 2. 1894; *C.-B.* **1895**, II, 271). $Pb(OH)_2$ mit $BaSO_4$, W. B. Priest (*D. R.-P.* 81 038, 21. 2. 1894; *C.-B.* **1895**, II, 271); oder auch andern Stoffen. W. A. u. R. H. C. Wilson u. W. B. Priest (*Engl. P.* 17 159, 12. 9. 1893; *C.-B.* **1895**, I, 518). Aus PbS-Dämpfen durch Luft und Wasserdampf erhaltenes Oxysulfid als weiße Farbe. A. Macdonald (*D. R.-P.* 97 288, 8. 11. 1896; *C.-B.* **1898**, II, 463). $PbSO_4$ mit Borax: W. H. Hyatt (*D. R.-P.* 81 008, 11. 4. 1894; *C.-B.* **1895**, II, 272). Normales $PbCO_3$ deckt gut und ist gegen H_2S widerstandsfähiger als gewöhnliches Bleiweiß. Gebr. Heyl & Co. u. A. Wultze (*D. R.-P.* 174 024, 12. 6. 1904; *C.-B.* **1906**, II, 988). Fabrikmäßige Darst. von Glätte, Mennige und Bleiweiß, sowie Eigenschaften: M. Liebig (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1671). Teilchengröße, Kristallform, Ölbindevermögen und Deckkraft von $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ und Bleiweiß. R. St. Owens (*J. Phys. Chem.* **18**, 461; *C.-B.* **1914**, II, 810). Gefälltes $PbSO_4$ kann das Bleiweiß nicht ersetzen, wohl aber durch Rösten von PbS gewonnenes amorphes, das die gleiche Deckkraft und Trockenfähigkeit besitzt, unempfindlich gegen H_2S und gesundheitlich unbedenklich ist Willenz (*Bull. Assoc. Belge* **15**, 231; *C.-B.* **1901**, II, 667). Einfluß der Atmosphärilien auf Bleiweißanstriche: M. Ragg (*Farbenztg.* **18**, (1912) 578; *C.-B.* **1913**, I, 969). Der Anstrich mit Bleiweiß fängt durch H_2S viel früher an, gelb und braun zu werden als der mit $PbSO_4$. Utz (*Farbenztg.* **19**, 1743; *C.-B.* **1914**, II, 363). Die Deckkraft des $PbSO_4$ wird durch $Pb(OH)_2$ erhöht. W. V. Wilson u. J. J. Lundy (*Engl. P.* 9521, 12. 5. 1893; *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 746; *C.-B.* **1894**, II, 637). Gelbe Farben sind PbO und die Chromate (Chromgelb); eine rote ist die Mennige. Typische Analysen der als Farben benutzten Oxyde, Sulfate und Carbonate: C. A. Klein (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* **2**, (1919) Nr. 8). Mennige und Bleiweiß werden zweckmäßig mit Leinöl und 2 bis 3 % Manganborat angemacht. Ch. A. Fawsitt (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 538). Anmachen von Mennige mit Leinöl (oder Firnis) und geschm.

Ceresin. A. CORTOLEZIS (*D. R.-P.* 102 360, 1. 2. 1898). Das durch Schm. von PbO mit Kolophonium erhaltene Resinat ist am besten l. in Terpentinöl, weniger in Chloroform und Benzol. P. NICOLARDOT u. C. COFFIGNIER (*Bull. soc. chim.* [4] 27, (1920) 166). Durch Zn gefälltes Pb als Farbe. J. NELSON u. W. C. WHITE (*Engl. P.* 129 932, 9. 4. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 647).

Das Färben erfolgt für Seide, Wolle und Baumwolle (Gegensatz zu den l. Farbstoffen) in gleicher Weise durch das aufgeschwemmte Bleichromat. Dieses wird vom Gewebe nicht chem. fixiert, sondern molekular angezogen. L. VIGNON (*Compt. rend.* **148**, 844, 1329; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 675; *C.-B.* **1909**, I, 1754; **1909**, II, 156). — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ im Gemenge mit Alaun und arabischem Gummi, auch andern Stoffen, zum Wasserdichtmachen von Geweben. J. L. WAHNROW (*Engl. P.* 109 691 (1916)); T. C. JAMES (*Am. P.* 1 240 345 (1914); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1174). $Pb(NO_3)_2$ zur Beschwerung von Seide. E. A. FR. DÜRING (*Färberztg.* **16**, 244; *C.-B.* **1905**, II, 859). Alkaliplumbat zum Beizen von Baumwolle. A. BONNET (*Compt. rend.* **117**, 518; *C.-B.* **1893**, II, 1115). Bleiphosphortannat zum Undurchlässigmachen von Geweben gegen X-Strahlen. L. G. DROIT (*Compt. rend.* **155**, 706; *C.-B.* **1912**, II, 1861). Fällung der Verunreinigungen von Mercerisierabfalllauge durch Erzeugung von Pb-Niederschlägen. J. P. BEMBERG A.-G. (*D. R.-P.* 249 943, 31. 1. 1911; *C.-B.* **1912**, II, 774). — Holz, das in geschm. Pb oder eine Pb-Legierung (von niedrigem Schmp.) getaucht und mit Imprägnierungsmitteln (wie Leinöl, Baumöl oder anderen Fetten und Oelen) getränkt ist, bildet Ersatz für Hartgummi, Schiefer, Marmor, Glimmer und andere elektrische Isoliermittel. P. HAMPEL (*D. R.-P.* 158 103, 18. 9. 1902; *C.-B.* **1905**, I, 637). — Bleiacetat zum Härten, Zäh- und gegen Wärme Widerstandsfähigmachen von Leder. E. T. DORAN (*Norw. P.* 30 426, 11. 5. 1918; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 214). — $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. bei der Wiedernutzbarmachung von beschriebenem Papier. H. GETHE (*D. R.-P.* 321 545, 26. 7. 1919; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 327). Pb_3O_4 ist in einer M. vorhanden, die zur Verbesserung von Papierbindfaden dient. R. SCHADE (*D. R.-P.* 326 240, 27. 5. 1919; *C.-B.* **1920**, IV, 722).

G. *In der chemischen Technik.* a) *Metall und Legierungen.* — In der H_2SO_4-Industrie und auch sonst vielfach für App., Armaturen usw. Spritzverbleiung hat sich vielfach bewährt. M. U. SCHOOP (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 813). Der Gebrauch bei der NH_3-Gewinnung wird sehr eingeschränkt. A. THAU (*Glückauf* **55**, 241; *C.-B.* **1919**, IV, 7). Weichblei-Auskleidungen werden durch harte Metalle oder Mineralien mechanisch widerstandsfähiger gemacht. FR. SCHÜLER (*D. R.-P.* 288 571, 28. 3. 1914; Zusätze 288 572, 3. 9. 1914 u. 313 657, 19. 4. 1918; *Z. angew. Chem.* **28**, (1915) II, 614; *Chem. Ztg.* **39**, (1915) II, 471; **43**, (1919) II, 259; *C.-B.* **1917**, I, 151; **1919**, IV, 616). Angriff der App. für Aetherfabriken unter Mitwirkung el. Ströme. I. L. C. ECKELT (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1131); O. SCHAAL (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 741). — Kathoden aus Pb oder Pb-Legierungen mit nach unten gekehrter wirksamer Fläche zur Red. organischer Stoffe. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. (*D. R.-P.* 303 303, 20. 3. 1917; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 97; *C.-B.* **1920**, II, 600). Zur elektrol. Behandlung organischer Prodd. sind Elektroden aus Pb mit einem geringen Gehalt an Cu viel dauerhafter als solche aus reinem. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. (*D. R.-P.* 252 759, 25. 6. 1911; *C.-B.* **1912**, II, 1756). Zur Red. organischer Verbb. (Nitrobenzol, Kaffein) werden Kathoden aus Bleiwolle, die mit Schwammblei bedeckt ist, benutzt. C. N. OTIN u. B. WÄSER (*D. R.-P.* 235 955, 20. 3. 1910; *C.-B.* **1911**, II, 240). [S. a. S. 137/8.] — Pb mit 0.5 bis 1 % Na dient als Hartbleiersatz zu Gefäßen für konz. HNO_3 und Gerbsäure. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 305 611, 21. 6. 1917).

b) *Verbindungen.* — S. a. bei den einzelnen. — Als Katalysatoren für Oxydation im Vergleich mit andern: A. J. EWART (*Proc. Roy. Soc.* [B] **88**, (1914) 284). Pb_3O_4, PbO_2, Bleioleat als Katalysatoren zur Oxydation von höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren. K. LÖFFL (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 561). — PbO. — Die Oxyde eignen sich, namentlich im Gemenge mit denen des U, als Katalysatoren bei der Umsetzung von W.-Dampf und CO zu Wasserstoff. BAD. ANILIN- U. SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 293 585, 14. 5. 1914; *C.-B.* **1916**, II, 438). Geglühtes $Pb(OH)_2$ als Katalysator zur Oxydation des N der Luft. J. A. A. AUZIES (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **15**, 233; *C.-B.* **1912**, II, 766). $Pb(OH)_2$ zur Darst. von Alkalihydroxyden aus den Chloriden. J. KERSTEN (*D. R.-P.* 255 688, 31. 10. 1911; *C.-B.* **1913**, I, 476). PbO zur Darst. von Alkalihydroxyden und -Karbonaten sowie von Cl aus NaCl und KCl. D. C. KNAB (*Engl. Pat.*; *Chem. Ind.* **1878**, 221; *J. B.* **1878**, 1124). S. a. TESSIÉ DU MOTHAY (*Dingl.* **206**, 333; *J. B.* **1872**, 978). Zur Darst. von Aetznatron (SCHEELE's Verf.). E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* **13**, 165; *C.-B.* **1907**, I, 1815). Zur Darst. von Bleiweiß. Z. PESKA (*D. R.-P.* 158 309, 5. 6. 1903; *C.-B.* **1905**, I, 787); A. MACDONALD (*D. R.-P.* 97 288, 8. 11. 1896; *C.-B.* **1898**, II, 463). Zur Darst. von

Bleizucker. C. Bauer (*Chem. Ztg.* **29**, 11; *C.-B.* **1905**, I, 411). — PbO_2. — Bei der Darst. von reinem KJ. G. Pellagri (*Ber.* **8**, 1357; *J. B.* **1875**, 190). Zur Klärung und Reinigung der Kontaktschwefelsäure. M. Liebig (*D. R.-P.* 164722, 24. 7. 1904; *C.-B.* **1905**, II, 1473). Zum Reinigen der für die Darst. von Lithopon bestimmten Zinklaugen von Fe und Mn. So ist Akkumulatorenschlamm verwendbar. L. Lucas (*D. R.-P.* 154085, 1. 12. 1903; *C.-B.* **1904**, II, 926). Als Zusatz (auch PbO) beim oxydierenden Schm. organischer Stoffe mit Alkalihydroxyden. C. Graebe u. F. Hönigsberger (*Ann.* **311**, 257; *C.-B.* **1900**, II, 378); C. Graebe u. H. Kraft (*Ber.* **39**, 794; *C.-B.* **1906**, I, 1153). Mit PbO_2 überzogene Kohlen als Anoden bei der Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. Konsortium f. elektrochem. Ind. (*D. R.-P.* 195117, 3. 3. 1906; *C.-B.* **1908**, I, 1105). — $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zum Tränken der Katalysatoren bei der Darst. von NO-Verbb. aus NH_3 und Luft. Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (*D. R.-P.* 303241, 27. 1. 1915; 301362, 9. 3. 1915; *C.-B.* **1920**, IV, 708, 740). — *Bleicarbonat.* — Zur Darst. von Cyanamid durch Zers. von zunächst mit NH_3 gebildetem $PbCN_2$ durch H_2S. Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler (*D. R.-P.* 139456, 7. 11. 1901). — Calciumplumbat. — Zur Gewinnung von O aus der Luft, für Oxydations- und Bleichzwecke und für Zündhölzer. G. Kassner [Literatur bei Ca_2PbO_4]. — $PbCrO_4$. — Als Katalysator zur Oxydation von NH_3. C. L. Parsons (*Am. P.* 1239121; *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1127).

H. *Verschiedenes.* a) *In der Land- und Gartenwirtschaft.* — $Pb(NO_3)_2$ ist als katalytischer Dünger für Zuckerrüben unwirksam. I. K. Greisenegger (*Oesterr.-ung. Z. Zucker-Ind.* **44**, 91, 389; *C.-B.* **1915**, II, 93; **1916**, I, 174); Stutzer (*D. Landw. Presse* **42**, (1915) 429). $Pb(NO_3)_2$ wirkt nicht als Reizdünger auf die Zuckerrübe. O. Munerati, G. Mezzadroli u. T. V. Zapparoli (*Staz. sperim. agrar.* **47**, (1914) 871; *C.-B.* **1915**, I, 1081). S. a. unter IV, C. [S. 157]. Bleiarsenatlsg. zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen. F. T. Shutt (*Chem. N.* **74**, 17; *C.-B.* **1896**, II, 545); C. E. Bradley u. H. V. Tartar (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 610; **2**, 328; *C.-B.* **1910**, II, 1682); L. Moreau u. L. Vinet (*Compt. rend.* **150**, 787; **151**, 1068; *C.-B.* **1910**, I, 1801; **1911**, I, 420); H. Astruc, A. Couvergne u. J. Mahoux (*Compt. rend.* **152**, 1860; *C.-B.* **1911**, II, 635); A. L. Lovett u. R. H. Robinson (*J. Agric. Res.* **10**, 199; *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1061); C. B. Sprague für United States Smelting, Refining & Mining Co. (*Am. P.* 1064023, 11. 11. 1909; *Chem. Ztg.* **37**, (1913) II, 447); C. H. Hall für Corona Chemical Co. (*Am. P.* 1064639, 1. 3. 1913; *Chem. Ztg.* **37**, (1913) II, 447). Die Benutzung ist bedenklich. G. Sonntag (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **49**, (1914) 502; *C.-B.* **1915**, I, 450); A. Cutolo (*Boll. Chim. Farm.* **53**, (1914) 692: *C.-B.* **1915**, I, 496). Bleiarsenat (aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2HAsO_4) als Insektenvertilgungsmittel stellte zuerst Moulton (*Mass. Board Agr. Report* **41**, (1894) 282) dar. H. V. Tartar u. R. H. Robinson (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1844). Die Bleiarsenate als insektentötende Mittel sind hauptsächlich nach ihrem As-Gehalt und ihrer Löslichkeit in W. zu bewerten. R. H. Robinson u. H. V. Tartar (*J. Ind. Eng. Chem.* **7**, (1915) 499). In Weinbergen gegen Cochylislarven. L. Moreau u. L. Vinet (*Compt. rend.* **156**, 906; *C.-B.* **1913**, I, 1623). Bleiarsenat mit CaS zum Spritzen von Pflanzen. W. E. Ruth (*J. Ind. Eng. Chem.* **5**, (1913) 847; *Chem. Ztg.* **38**, (1914) II, 427).

b) *In der Nahrungsmittelindustrie.* — S. a. S. 23, 98 u. 152. — Pb (mit 1.5 bis 2.2 % fremden Metallen oder mit 7.16 % Sn) zur Verpackung von Tee. Bordas (*Ann. Fals.* **6**, (1913) 566; *Z. angew. Chem.* **27**, (1914) II, 108). Zu Kapselverschlüssen, die beiderseitig verzinnt werden (Gehalt an Pb 88.50 bis 97.25 %). Th. Sudendorf (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **24**, 386; *C.-B.* **1912**, II, 1572). Eine französische zum Abschluß eines Mineralwassers benutzte Folie enthielt 95 % Pb und 5 % Zinn. Curt bei A. Hilger (*Arch. Pharm.* **223**, (1885) 826). — PbO zur Entzuckerung von Melasse. Daude (*Z. Ver. Zuckerind.* **1915**, 346). Basische Bleisalze bei der elektrol. Reinigung von Zuckersäften. A. Kollrepp u. A. Wohl (*D. R.-P.* 136670, 17. 11. 1901; *C.-B.* **1903**, I, 212).

c) *Im Baugewerbe.* — Zur Herst. von Wasserleitungen. S. die Zusammenstellung von G. Kühnemann (*Viertelj. ger. Med.* [3] 27, (1904) 314) und S. 100, 105 ff. Zerstörung von Bleidächern durch Eichenholz; Durchfressungen von Bleiblech in Berührung mit Beton (und Kokgruß). (*Metall* **1919**, 299).

d) *In der Photographie.* — $Pb(NO_3)_2$ in photographischen Tonbädern. A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz (*Monit. scient.* [4] **19**, 104; *C.-B.* **1905**, I, 781). PbS_2O_3 und Bleipolythionate, namentlich PbS_5O_6, in Tonungsbädern. A. u. L. Lumière u. Seyewetz, sowie A. Jouve (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 137, 792, sowie 862). $PbCl_2$ für Tonfixierbäder. E. Valenta (*Phot. Corr.* **1918**, 242; *C.-B.* **1918**, II, 1097).

e) *In der Heilkunde.* — Mit PbO gekochte 10%ige $Mg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., die nach einigem Stehen von dem $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ abfiltriert ist, enthält etwa 4% nicht an Essigsäure gebundenes PbO und ist als Ersatz für gewöhnlichen Bleiessig sehr brauchbar. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 181). Bleipflaster und Bleisalben werden vielfach benutzt. Das orientalische Volksheilmittel *Zerquoun minium* ist mit Theerfarbstoffen gefärbtes Magnesiumsilikat. P. GUIGUES (*J. Pharm. Chim.* [6] 15, (1902) 18).

VI. Analytisches. A. *Erkennung und Nachweis.* a) *Flammenfärbung, Spektrum, Lötrohrreaktionen und Aehnliches.* — Flammenfärbung fahlblau. R. BUNSEN (*Ann.* 138, 257; *Z. anal. Chem.* 5, 351; *J. B.* 1866, 779). — Knallgasgebläsespektrum. W. N. HARTLEY (*Trans. Roy. Soc.* 185, (1895) 168); W. N. HARTLEY u. H. RAMAGE (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 191; *C.-B.* 1901, I, 61). S. a. S. 110 ff. — Nachweis kleiner Mengen durch Phosphoreszenz in Erdalkalisulfiden. P. LENARD u. V. KLATT (*Ann. Phys.* [4] 15, (1904) 633; *C.-B.* 1905, I, 333). Reduktionsbeschlag vor dem Lötrohr schwarz, matt oder spiegelnd. Oxydationsbeschlag hellockergelb; mit $SnCl_4$ und NaOH sowie mit $AgNO_3$ und NH_3 keine Färbung. Jodidbeschlag eigelb bis zitronengelb, unl. in W., vorübergehend l. in NH_3. Sulfidbeschlag braunrot bis schwarz, unl. in $(NH_4)HS$. Am Kohlestäbchen graues duktiles Metallkorn. BUNSEN. — Die Bleisalze geben auf der Kohle vor dem Lötrohr beim Erhitzen mit Na_2CO_3 ein Bleikorn und einen gelben Beschlag von PbO; beim Glühen von Pb mit Borax und Na_2S vor dem Lötrohr schwarze oder braune undurchsichtige Perlen. F. JEAN (*Monit. scient.* [3] 1, 421; *C.-B.* 1871, 862). Bei der Lötrohrprobe wird auf einer Gipstafel ein hellgelber Fleck durch Rk. von Bleisalzlsg. mit jodhaltiger KSCN-Lsg. erzeugt. W. W. ANDREWS (*Brit. Assoc.* 1897; *Chem. N.* 77, 15; *J. B.* 1898, 262; *C.-B.* 1898, I, 475). Statt Pt-Blech können nicht zu kleine Stücke von Al-Blech verwendet werden. W. A. ROSS (*Chem. N.* 27, 67; *J. B.* 1873, 896). Nachweis durch ein Gemenge von KJ und Schwefel. H. B. CORNWALL (*Chem. N.* 34, (1876) 27).

b) *Mikrochemischer Nachweis.* — Durch die charakteristische Form verschiedener Salze, H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 149); N. SCHOORL (*Z. anal. Chem.* 47, (1908) 211; 48, (1909) 669); als PbJ_2, G. DENIGÈS (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* 1919, 129; *J. Pharm. Chim.* [7] 26, (1919) 159); als Cs_4PbCl_6, J. VERMANDE (*Pharm. Weekbl.* 55, (1918) 1131); als Cs-Pb-Cu-Nitrit, P. A. MEERBURG u. H. FILIPPO (*Chem. Weekbl.* 2, 641; *C.-B.* 1905, II, 1466); mit Urotropin. R. VIVARIO u. M. WAGENAER (*Chem. Weekbl.* 14, (1917) 157). Mikrochemische Prüfung offizineller Bleisalze: A. MAYRHOFER (*Z. österr. Ap.-Ver.* 58, (1920) 19).

c) *Makrochemische Reaktionen in Lösungen.* — Außer den im Abschnitt III, C, c) [S. 144 ff.] aufgeführten. — Rk.-Grenzen [s. a. bei den einzelnen Reagentien] (die Reagentien in n. Lsg., wenn nichts anderes vermerkt) (1 g Pb in x ccm W.): H_2O_2 (3%ig. und gleiche Menge n. NaOH) 476000, mit Vergleichslsg. 714000; $Na_2S,9H_2O$ (etwa n.) 855000, mit Vergleichslsg. 1284000; H_2SO_4 24900; HCl 400; KJ 85500; $Na_2HPO_4,12H_2O$ (n/8) 284000; Na_2CO_3 152000; $(NH_4)_2C_2O_4,H_2O$ (n/3) 30400; K_2CrO_4 1050000, $K_2Cr_2O_7$ 2100000; $(NH_4)_6Mo_7O_{24},4H_2O$ 800000; $K_4Fe(CN)_6,3H_2O$ 56800; Kochenille (3 g mit 200 ccm W. und 50 ccm A. ausgezogen) 115000, mit Vergleichslsg. 171000; Hämatoxylin (0.05 g $C_{16}H_{14}O_6,3H_2O$ in 100 ccm W. u. 1 Tropfen n. Na_2CO_3) 200000, mit Vergleichslsg. 230000. E. EEGRIWE (*Festschr. d. Riga'schen Polyt. Inst.* 1912, 110; *Z. anal. Chem.* 53, (1914) 422). HCl (D. 1.035 u. 1.1) 500; NaCl 1000; H_2S 16000; NH_4OH (1:3 u. 1:10) 16000; NaOH (150 g in 1 l) 500; K_2CrO_4 (50 g in 1 l) 32000; KJ (25 g in 1 l) 8000; Na_2CO_3 (250 g krist. in 1 l) 4000; H_2SO_4 (1:5) 16000; $K_4Fe(CN)_6$ (75 g in 1 l) 32000. FL. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 992). NH_4OH 6500. L. J. CURTMAN u. A. D. ST. JOHN (*J. Am. Chem. Soc.* 34,

(1912) 1679). $K_2Cr_2O_7$ in Kristallen 350000. S. HARVEY (*Analyst* **15**, 68; *C.-B.* **1890**, I, 836). H_2O_2 + NaOH [s. beim chem. Verhalten der Pb-Verbb.] zeigt Pb in 10 ccm Fl. an, die 2.5 mg Pb in 1 l enthält. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] **21**, (1917) 245). H_2S [s. a. S. 145] gibt in 100 ccm der Lsg. (aus Glasuren) in 4%ig. Essigsäure bei 8 bis 9 mg Pb sofort einen Nd., bei 0.2 mg deutliche gelbliche Färbung. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **33**, (1910) 203). Einige Tropfen verd. H_2SO_4 geben beim Stehen (wenige Min.) einen deutlichen Nd. bei 0.5 mg Pb in 10 ccm. BR. E. BROWNING u. PH. L. BLUMENTHAL (*Am. J. sc.* (*Sill.*) [4] **32**, (1911) 246; *Z. anorg. Chem.* **73**, (1912) 385). — Die Elektrolyse ist in vielen Fällen brauchbar. — Bei toxikologischen Unterss. setzt man sehr geringe Mengen einer Lsg. von Elektrolyt-Cu zu, behandelt mit H_2S, läßt 24 Std. stehen, trennt PbS durch Zentrifugieren und löst in HNO_3. G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, 465; *C.-B.* **1903**, I, 200). — In Gallerten bildet $PbCl_2$ Schichten mit dichten Salzabscheidungen, PbJ_2 gelbe und weiße Schichten, $PbSO_4$ weiße. J. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, 110; *C.-B.* **1904**, II, 409). Eine 10%ige wss. Lsg. von $NaHCO_3$, die mit Phenolphthaleïn versetzt und durch etwas HNO_3 eben farblos gemacht ist, wird beim Verreiben mit PbO, nicht mit Pb_3O_4, gerötet. CH. R. C. TICHBORNE (*Chem. N.* **91**, 110; *C.-B.* **1905**, I, 1049). — Durch Hämatoxylinlsg. läßt sich Pb (als $Pb(NO_3)_2$) noch in einer Verd. von 1:500000 nachweisen. R. WILDENSTEIN (*Z. anal. Chem.* **2**, 9; *C.-B.* **1863**, 830; *J. B.* **1863**, 663). Zuerst empfohlen von W. REULING (*Ueber den Ammoniakgehalt der exspirierten Luft usw., Dissert., Gießen* **1854**; SCHMIDTS *Jahrb. ges. Med.* **84**, 11; *Z. anal. Chem.* 2, (1863) 422; *J. B.* **1854**, 688). Vgl. a. O. L. ERDMANN (*J. prak. Chem.* **26**, (1842) 183). Hämateïn gibt (wie auch mit Cu und Zn) Blaufärbung (1 T. Pb in 2000000 T. W. kolorimetrisch nachweisbar), in konz. Lsgg. einen schwarzblauen flockigen Nd., der sich leicht filtrieren läßt, ohne das Filtrierpapier anzufärben, und der beim Veraschen im Porzellantiegel (Glasur wird angegriffen) metallisches Pb gibt. M. R. MOFFART u. H. SPIRO (*Chem. Ztg.* **31**, 639; *C.-B.* **1907**, II, 483). — Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, färbt sich in essigsaurer Lsg. durch PbO_2 (nicht durch Bleisalze) hitzebeständig blau, noch bei 1:3000000. A. TRILLAT (*Compt. rend.* **136**, 1205; *C.-B.* **1903**, II, 68); J. L. BRETON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **30**, (1903) 554). — Ein Gemisch von $PbCl_2$ und KJ, das über konz. H_2SO_4 getrocknet ist, zeigt im Dunkeln wie im Licht nach 10, bei 100° nach 3 Tagen eine Gelbfärbung, die allmählich tiefer wird. Zum Eintritt der Rk. scheint bei den gewöhnlichen Versuchsbedingungen eine Menge von 0.1 mg W.-Dampf erforderlich zu sein. E. PH. PERMAN (*Proc. Roy. Soc.* **79**, 310; *C.-B.* **1907**, II, 660). — Nachweis von PbO_2 durch Benzidin, G. DENIGÈS (*Précis Chim. anal.*, 4. Aufl., **1913**, 72); von basischem neben normalem Salz durch H_2O_2. ZOTIER.

d) *Nachweis im Analysengang und in besonderen Fällen.* — S. a. im Abschnitt D. — Auffindung im Analysengang. J. CLARENS (*Bull. soc. chim.* [4] **19**, 154; *C.-B.* **1916**, II, 348); J. SHIBKO (*Chem. N.* **117**, 253; *C.-B.* **1918**, II, 1080). — Neben Bi. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* [4] 2, 218; *Bull. soc. chim.* [2] 5, 49; *J. B.* **1865**, 714); H. B. CORNWALL (*Chem. N.* **34**, 27; *J. B.* **1876**, 1003). — Neben Fe und Cu. TEED (*Analyst* **17**, (1892) 142; *J. Chem. Soc.* **64**, (1893) 242). — Neben Cu nach elektrol. Fällung, mit Essigsäure und K_2CrO_4. HUGOUNENQ (*J. Pharm. Chim.* [5] **27**, 14; *C.-B.* **1893**, I, 369). — Neben Ag. CHANCEL (*Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sci. et Lettres de Montpellier* **1863**, 5; *J. B.* **1866**, 803); A. JOHNSTONE (*Chem. N.* **60**, (1889) 309); GIRARD (*Ann. chim. anal.* **5**, 56; *C.-B.* **1900**, I, 691). — Neben andern Sulfiden. Durch Verreiben mit $KHSO_4$. E. JANNETTAZ (*Compt. rend.* **77**, (1873) 138; **78**, (1874) 852). — Von Bleichromat im Papier. J. WOLFF (*Rev. intern. falsif.* **10**, 134; *C.-B.* **1897**, II, 810). — In Eisenerzen. Niederschlagen durch Cd und elektrol. Abscheidung als PbO_2, noch 0.5 mg Pb in 1 g nachweisbar. A. DEROS (*Compt. rend.* **97**, 1068; *C.-B.* **1883**, 821). — In Säuren. In H_2SO_4 durch HCl unter Kühlen, Opalescenz; in Weinsäure durch HCl nach Behandeln der Asche mit H_2SO_4. FR. L. TEED (*Analyst* **17**, 142; *C.-B.* **1892**, II, 556). In Weinsäure durch H_2S nach Neutralisieren mit NH_3. E. KLINGELHÖFFER (*N. Jahrb. Pharm.* **39**, (1873) 86). In Weinsäure und Citronensäure kolorimetrisch durch H_2S-W. oder besser $(NH_4)_2S$ in

NH_3-Lsg. R. WARINGTON (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 97; *C.-B.* **1893**, I, 711). — Im ZnO durch Na_2HPO_4 in amkal. gemachter essigsaurer Lsg., BRENSTEIN (*Pharm. Z.* **35**, 282; *C.-B.* **1890**, I, 1030); durch KJ. L. KROEBER (*Ap. Ztg.* **28**, 606; *C.-B.* **1913**, II, 1254). — In Na_2CO_3-Lsg., durch H_2O_2 bis 2.5 mg in 1 l. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] **21**, (1917) 244; *C.-B.* **1918**, I, 814). — In Aluminiumacetatlsg. ($PbSO_4$ in Solutio Burowi). Z. ZAWALKIEWICZ (*Pharm. Post* **51**, 38; *C.-B.* **1918**, I, 577). — In Wismutsubnitrat. G. GUÉRIN (*J. Pharm. Chim.* [7] **8**, 422; **10**, 22; *C.-B.* **1913**, II, 2168; **1914**, II, 591). — In Weinstein. H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **11**, 50; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 535). — In Farben. ED. SPAETH (*Pharm. C.-H.* **53**, 703; *C.-B.* **1912**, II, 550). — In Zinngeschirren oder verzinnten Gefäßen, durch 1 Tropfen HNO_3 und ein wenig verd. KJ-Lsg. nach Entfernung der Säure, als PbJ_2 (noch 1% Pb durch Gelbfärbung nachweisbar). FORDOS (*Compt. rend.* **80**, 794; *Bull. soc. chim.* [2] **23**, 346; *Z. anal. Chem.* **14**, 389; *J. B.* 1875, 158). HNO_3 durch Eisessig ersetzt. A. BOBIERRE (*Compt. rend.* **80**, 961; *J. B.* **1875**, 158). Der durch HNO_3 entstandene Fleck soll vor Zusatz des KJ mit stark verd. KOH betupft werden. A. PÜRCKHAUER (*N. Repert.* **24**, 724; *J. B.* **1875**, 158). — In Glas und Email, A. FRANK (*Polyt. C.-B.* **1889**, 117; *Chem. Ztg.* **13**, 80; *C.-B.* **1889**, I, 549); durch Reduktion im Gasgebläse oder vor dem Löthrohr, M. MÜLLER (*Sprechsaal; Polyt. Notizbl.* **35**, 280; *C.-B.* **1888**, 729); durch HNO_3 und KJ. J. GRÜNWALD (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] **11**, 271; *C.-B.* **1908**, II, 1644). — Im Wasser. P. BRETEAU (*J. Pharm. Chim.* [7] **12**, (1915) 68). Vermeiden des Eindampfens durch Versetzen mit $HgCl_2$ und NH_4Cl sowie Sättigen mit H_2S und Erhitzen im H_2S-Strom. U. ANTONI u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* **26**, 218; *C.-B.* **1896**, I, 1175). Durch $CaCO_3 + NaOH$ (0.1 mg in 1 l). I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **53**, (1916) 1739; *C.-B.* **1917**, I, 1138). Kolorimetrisch durch H_2S bei Ggw. von Cu, Fe, Sn, Beseitigung der Fehlerquellen, E. R. BUDDEN u. H. HARDY (*Analyst* **19**, 169; *C.-B.* **1894**, II, 625); durch Schütteln mit Na_2HPO_4, Lösen des Nd. in verd. HNO_3 und Einleiten von H_2S, J. C. BERNTROP (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 1020; *C.-B.* **1897**, I, 263); durch (NH_4) HS, A. LIEBRICH (*Chem. Ztg.* **22**, 225; *C.-B.* **1898**, I, 1151); durch Na_2S in amkal. oder KCN-Lsg., J. TILLMANS u. H. MILDNER (*Z. angew. Chem.* **28**, (1915) 465); durch $K_2Cr_2O_7$, noch 1 : 3500000 nachweisbar. S. HARVEY (*Analyst* **15**, 68; *C.-B.* **1890**, I, 836). Durch K_2CrO_4 nach Fällen mit amkal. Zinklsg. BELLOCQ (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 56; *C.-B.* **1901**, I, 421). Durch Fällen mit H_2S und Prüfen mit K_2CrO_4, C. GULDENSTEEDEN-EGELING (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **8**, 113; *C.-B.* **1896**, I, 1082); mit $K_2Cr_2O_7$. H. WEFERS BETTINK (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **8**, 303; *C.-B.* **1896**, II, 930). Durch Tetramethyldiamidodiphenylmethan. TRILLAT (*Compt. rend.* **136**, 1205; *C.-B.* **1903**, II, 68). Durch Citarin. L. VANINO (*Koll. Ztg.* **20**, 122; *C.-B.* **1917**, I, 941). Elektrol. an einem kathodischen Pt-Draht. MAYENÇON u. BERGERET (*Compt. rend.* **78**, 484; *J. B.* **1874**, 278). — In Mineralwässern. G. BISCHOF (*Z. anal. Chem.* **18**, 73; *C.-B.* **1879**, 183); kolorimetrisch durch gesättigtes H_2S-Wasser. BUDDEN u. HARDY. Auch in Limonaden durch H_2S oder $(NH_4)HS$. FR. L. TEED (*Analyst* **17**, 142; *C.-B.* **1892**, II, 556). — In Nahrungs- und Genußmitteln. In fl. Konserven kolorimetrisch durch gesättigtes H_2S-Wasser. BUDDEN u. HARDY. In Limonaden, Mineralwässern usw. kolorimetrisch durch $(NH_4)HS$. TEED. In Weinen, Hefen und Trestern. C. F. MUTTELET (*Ann. Fals.* **9**, (1916) 298). — Toxikologisch. HUGOUNENQ (*J. Pharm. Chim.* [5] **27**, 14; *C.-B.* **1893**, I, 369); G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, (1902) 465; *C.-B.* **1903**, I, 200); F. PANCIER (*Bull. sci. pharmacol.* **20**, 261; *C.-B.* **1913**, II, 309). In Schußwunden. G. DEMETER (*Viertelj. ger. Med.* [3] **50**, 174; *C.-B.* **1915**, II, 1263); TH. LOCHTE u. A. FIEDLER (*Viertelj. ger. Med.* [3] **47**, (1914) 68; *C.-B.* **1915**, I, 577); TH. LOCHTE u. E. DANZIGER (*Viertelj. ger. Med.* [3] **49**, 7; *C.-B.* **1915**, I, 1186). Nach Steckschuß in der Lumbalfl. F. SCHLESINGER (*Münch. Med. Wchschr.* **65**, (1918) 39). — In tierischen Organen. A. GUSSEROW (*Arch. pathol. Anat.* **21**, 444; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 120); V. LEHMANN (*Z. physiol. Chem.* **6**, 1; *C.-B.* 1882, 253); MEILLÈRE. — Im Harn, durch H_2S nach Zerstören der organischen Stoffe durch HCl und $KClO_3$, L. K. FRANKEL (*Chem N.* **68**, 5; *C.-B.* **1893**, II, 294); unter Zusatz von H_2SO_4, G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] **10**, (1919) 225; *Ann. chim. anal.* **20**, (1915) 73; *C.-B.* **1915**, I, 636; **1917**, I, 533); elektrol. nach Eindampfen mit HNO_3 (1 mg $Pb(NO_3)_2$ in 1 l). P. WEINHART (*Pharm. C.-H.* **37**, (1896) 759; *C.-B.* 1897, I, 129). — Nachweis von Spuren an einem Messer. A. H. SCHIRM u. D. H. WESTER (*Pharm. Weekbl.* **54**, (1917) 1346; *Ber. d. Pharm. Ges.* **28**, (1918) 127).

e) *Nachweis anderer Elemente in Bleistoffen.* — Bi in Bleierzen. D. CODA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **62**, 81; *C.-B.* **1903**, I, 936). — Schwerspat, Ocker und Orange II in Mennige. FREHSE (*Ann. chim. anal.* **11**, 176; *C.-B.* **1906**, II, 166). — Cu im $Pb(C_2H_3O_2)_2$. A. SCHNEIDER (*Pharm. C.-H.* **36**, 550; *C.-B.* **1895**, II, 1052). — [S. a. unter C. und D.].

B. *Quantitative Bestimmungen.* a) *Elektrolytisch.* — Als PbO_2 meist, aus HNO_3-Lsg. C. Luckow (*Dingl.* **178**, (1865) 42; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 3, 15); Mansfeld'sche Ober-Berg- u. Hütten-Direktion (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 24; **11**, (1872) 12); W. Hampe (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 183); W. C. May (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, (1873) 255; *Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 347); A. Riche (*Compt. rend.* **85**, 226; *C.-B.* **1877**, 646); A. Millet (*Bull. soc. chim.* [2] **32**, 2; *C.-B.* **1879**, 490); Schucht (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 487); Wieland (*Ber.* **17**, 1611; *J. B.* **1884**, 1542); F. Rüdorff (*Z. angew. Chem.* **1892**, 198); J. Medicus (*Ber.* **25**, 1490; *C.-B.* **1892**, II, 673); H. Thomälen (*Chem. Ztg.* **18**, 1355; *C.-B.* **1894**, II, 667); A. Classen (*Ber.* **27**, (1894) 163; *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, 5. Aufl., *Berlin* **1908**, 123); A. Kreichgauer (*Ber.* **27**, (1894) 315; *Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 89; *C.-B.* **1894**, I, 603; **1895**, II, 416); O. von Giese (*Z. Elektrochem.* **2**, 586, 598; *C.-B.* **1896**, I, 1209, 1284); A. Classen (*Z. Elektrochem.* **2**, 618; *C.-B.* **1896**, II, 63); B. Neumann (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 381); Weinkart (*Pharm. C.-H.* **37**, (1896) 759); A. Hollard (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 911; *C.-B.* **1899**, I, 63); H. Nissenson u. H. Danneel (*5. intern. Kongreß angew. Chem.*; *Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 760); E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1287; *C.-B.* **1905**, II, 1832); A. Hollard u. L. Bertiaux (*Metall-Anal. auf elektrochem. Wege*, deutsch von F. Warschauer, *Berlin* **1907**, 50, 87, 118); G. Vortmann (*Ann.* **351**, 283; *C.-B.* **1907**, I, 1512); A. Fischer (*Elektroanal. Schnellmethh., Stuttg.* **1908**, 173); H. Alders u. A. Stähler (*Ber.* **42**, 2685; *C.-B.* **1909**, II, 752); F. A. Gooch u. F. B. Beyer (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, 59; *Z. anorg. Chem.* **61**, 286; *C.-B.* **1909**, I, 874): H. J. S. Sand (*Chem. N.* **100**, (1909) 269; *C.-B.* **1910**, I, 383); A. Fischer u. O. Scheen (*Chem. Ztg.* **34**, 477; *C.-B.* **1910**, I, 2034). Mit kleiner Kathode. F. A. Gooch u. M. Kobayashi (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **43**, (1917) 391). Unter vermindertem Druck. F. Fischer u. E. Stecher (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 809). — Als Metall. [S. a. Elektrolyse, S. 119 ff.] G. Parodi u. A. Mascazzini (*Gazz. chim. ital.* **7**, (1877); **8**, (1878); *Ber.* **10**, (1877) 1098; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 588); Luckow; A. Classen (*Ber.* **14**, (1881) 1096); Classen u. von Reiss (*Ber.* **14**, (1881) 1622); Wieland; A. F. Linn (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 435; *C.-B.* **1902**, I, 1396); R. Gartenmeister (*Chem. Ztg.* **37**, 1281; *C.-B.* **1913**, II, 1941); E. P. Schoch u. D. J. Brown (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1660; *C.-B.* **1916**, II, 1074). — Als Amalgam. G. Vortmann (*Ber.* **24**, 2749; *J. B.* **1891**, 2404; *C.-B.* **1891**, I, 774); Alders u. Stähler. — Als Metall und PbO_2. A. Brand (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 595).

b) *Sonstige Gewichtsanalyse.* 1. *Metall.* — Durch Al in Ggw. von HCl. G. Torossian (*J. Ind. Eng. Chem.* **8**, (1916) 331; *C.-B.* **1918**, I, 477). Aus der Lsg. von $PbSO_4$ in h. NH_4Cl-Lsg. A. H. Low (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, (1892) 664; *C.-B.* **1893**, I, 666). Durch Zink. F. Stolba (*J. prakt. Chem.* **101**, 150; *J. B.* **1867**, 847).

2. *Oxyde.* — Wägungsform als PbO durch Glühen von $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ und $Pb(NO_3)_2$. — Fällung als PbO_2, durch Chlor. Simon; Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. Min.* [5] **4**, 221; *Compt. rend.* **37**, 126; *J. Pharm. Chim.* [3] **24**, 269; *J. B.* **1853**, 36). Man leitet Cl in die mit $NaC_2H_3O_2$ versetzte und erhitzte Lsg. und verwandelt das leicht an der Glaswand haftende PbO_2 in $PbCl_2$ oder $PbSO_4$. H. Rose (*Pogg.* **110**, 411; *Z. Chem.* **1860**, 625; *J. B.* **1860**, 660). — Durch Br. Man erwärmt die Lsg. gelinde und läßt einen Br-Gasstrom darüber streichen. L. Medicus (*Ber.* **25**, 2490; *C.-B.* **1892**, II, 673).

3. *Sulfid.* — Aus alkal. oder (weniger gut) aus saurer Lsg. durch H_2S. Das PbS wird nach dem Auswaschen, Trocknen bei 105° und Wägen durch Na_2SO_3 von mitgefälltem S befreit und nach nochmaligem Auswaschen und Trocknen bei 105° wieder gewogen. J. Löwe (*J. B. Physik. Ver.* **1857/58**; *J. prakt. Chem.* **77**, 73; *J. B.* **1859**, 692). Man wäscht auf gewogenem Filter mit H_2S-W., 95%ig. A. allein und im Gemisch mit gleichen Vol. Ae. und CS_2, sowie schließlich mit abs. Ae. und trocknet in der Leere über H_2SO_4. J. A. Muller (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1303; *C.-B.* **1905**, I, 297). Man glüht mit S im H-Strom. H. Rose (*Pogg.* **110**, 134; *Z. Chem.* **1860**, 557; *J. B.* **1860**, 644). Die Ergebnisse werden leicht zu niedrig. Rodwells (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, (1863) 42). Man glüht in H 5 bis 10 Min. schwach. A. Souchay (*Z. anal. Chem.* **4**, 63; *J. B.* **1865**, 716; *C.-B.* **1866**, 771). Das aus zinkhaltiger mit H_2SO_4 angesäuerter Lsg. gefällte PbS enthält stets ZnS. A. Vogel d. J. (*N. Repert.* **5**, 289; *C.-B.* **1856**, 784; *J. B.* **1856**, 748). Einfluß des HCl auf die Fällbarkeit: M. Martin (*J. prakt. Chem.* **67**, 371; *C.-B.* **1856**, 501; *J. B.* **1856**, 720). Bei Ggw. von $CaCl_2$ wird PbS schon durch einen bedeutend geringeren Ueberschuß von HCl als sonst wieder gel. K. H. Mertons (*Pharm. C.-H.* **34**, 273; *C.-B.* **1893**, II, 156). — Durch $Na_2S_2O_8$ aus h. $PbCl_2$-Lsg. Fr. Faktor (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 352).

4. *Sulfit.* — G. S. Jamieson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **40**, 157; *C.-B.* **1915**, II, 1056); H. Pellet (*Ann. chim. anal.* **18**, (1913) 475; **21**, (1916) 114; *C.-B.* **1914**, I, 427).

5. *Sulfat.* — Durch H_2SO_4. Treadwell (*Lehrb. anal. Chem.*, 4. Aufl., II, 128), sowie reichhaltige andere Literatur; A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 214).

Das bei Ggw. von $NaNO_3$ gefällte $PbSO_4$ enthält stets etwas Nitrat. A. VOGEL d. J. Alkalisulfate als Fällungsmittel liefern alkalihaltige Ndd. Wäscht man lange, so löst sich $PbSO_4$ erheblich. LEVOL (*Répert. Chim. appl.* 4, 21; *Z. Chem.* 1862, 155; *J. B.* 1862, 607). Bei Ggw. überschüssiger K-Salze durch überschüssige H_2SO_4. FR. G. BELTON (*Chem. N.* 91, 191; *C.-B.* 1905, I, 1552). Durch $(NH_4)_2S_2O_8$ als $PbSO_4$, das bei längerer Einw. unvollständig in PbO_2 übergeht. Die Fällung ist bequemer als die durch H_2SO_4 und A. Schneller erfolgt sie bzw. die Umwandlung in PbO_2 bei 80° in Ggw. von etwas $AgNO_3$. M. DITTRICH u. A. REISE (*Ber.* 38, 1829; *C.-B.* 1905, II, 75). Wägung als $PbSO_4$ nach Fällung als PbS. F. JEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 230; *C.-B.* 1898, I, 859); TREADWELL; A. CLASSEN (*Ausgewählte Methh. d. anal. Chem.*, *Braunschw.* 1901, 19); MEINEKE (*Lehrb. d. chem. Anal.* 1904, II, 57).

6. *Chlorid.* — CLASSEN (18).

7. *Jodat.* — Durch HJO_3 oder Alkalijodate wird das Pb vollständiger gefällt als durch H_2SO_4 und Alkohol, CH. A. CAMERON (*Chem. N.* 38, 145; *C.-B.* 1878, 696); aus essigsaurer Lsg. E. RUPP mit L. KRAUSS (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 435).

8. *Phosphat.* — G. VORTMANN u. A. BADER (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 577; *C.-B.* 1918, I, 478).

9. *Karbonat.* — Man fällt mit $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$ und überschüssigem NH_3, trocknet in gelinder Wärme und wägt mit dem Filter. LEVOL.

10. *Oxalat.* — Bei der Fällung mit Oxalsäure unter Zusatz von überschüssigem NH_3 läßt sich ein Verlust von mindestens 1 % nicht vermeiden. LEVOL. Man fällt die essigsaure Lsg. mit Oxalsäure. W. BÖTTGER u. W. POLLATZ (*Pharm. Post.* 40, 679; *C.-B.* 1907, II, 1659).

11. *Chromat.* — Aus essigsaurer Lsg. durch $(NH_4)_2CrO_4$ oder K_2CrO_4. W. DIEHL (*Chem. Ind.* 6, (1885) 157; 9, 494; *C.-B.* 1888, 630).

12. *Phosphormolybdat.* — Fällen mit wss. Phosphormolybänsäure bei lebhaftem Sieden. H. BEUF (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 852; *C.-B.* 1890, II, 218).

c) *Maßanalytische Bestimmungen.* — Zusammenstellung bekannter Methh. und Verbesserungen einiger. A. LONGI u. L. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 327; *Z. anorg. Chem.* 17, (1899) 156; *C.-B.* 1896, II, 210); A. LESCOEUR u. DELSAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 17, 26; *C.-B.* 1897, I, 334).

1. *Jodometrisch.* — Oxydation zu PbO_2 durch Chlorkalk-Lsg., Zusatz von überschüss. KJ-Lsg. und Titrieren des J mit $Na_2S_2O_3$. LINDEMANN u. MOTTEU (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 812; *C.-B.* 1893, II, 1108). Digerieren des PbO_2 mit KJ, Essigsäure und $NaC_2H_3O_2$. W. DIEHL (*Dingl.* 246, 196; *C.-B.* 1883, 6); G. TOPF (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 296); V. FARSÖE (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 310). [S. ferner e, 2., S. 176.] — Lösen von PbJ_2 (nach Fällen von $PbSO_4$, Lösen in NaOH und Fällen mit KJ in Ggw. von HNO_3) in verd. HCl und Titrieren mit $(NH_4)SCN$ in Ggw. von Chloroform. A. ALDER u. M. F. COOLBAUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, 398; *C.-B.* 1914, II, 166). — Fällen als Jodat und Umsetzen des überschüssigen KJO_3 mit Jod, E. RUPP mit L. KRAUSS (*Arch. Pharm.* 241, 435; *C.-B.* 1903, II, 1024); oder Titrieren der überschüssigen HJO_3 im Filtrat durch $Na_2S_2O_3$. CH. A. CAMERON (*Chem. N.* 38, 145; *C.-B.* 1878, 696). Besonders zur schnellen Prüfung von Bleizucker geeignet. L. MOSER (*Chem. Ztg.* 30, 9; *C.-B.* 1906, I, 400). — Fällen als Chromat. Mit CrO_3 aus $PbSiFl_6$ oder $Pb(BFl_4)_2$; Titrieren des Ueberschusses im Filtrat mit $Na_2S_2O_3$ und KJ. F. FISCHER, K. THIELE u. E. B. MAXTED (*Ztschr. anorg. Chem.* 67, (1910) 339). Fällen mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$, Versetzen des Filtrats mit H_2SO_4 und KJ, Titrieren mit $Na_2S_2O_3$, O. SASSE (*Pharm. Z.* 36, (1891) 659; *C.-B.* 1892, I, 183); mit HCl und KJ. H. A. GUESS (*Lead a. Zinc News* 8, (1904) Nr. 5; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 35, (1905) 359; *Z. angew. Chem.* 18, (1905) 29; *Chem. Ztg.* 28, (1904) 253); G. CERVI (*Ind. chim.* 6, 289; *C.-B.* 1904, II. 1343); O. MAYER (*Pharm. Z.* 51, 299; *C.-B.* 1906, I, 1715); vgl. O. SASSE (*Pharm. Z.* 51, (1906) 341); LONGI u. BONAVIA; I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 57, 934; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 241). Versetzen des überschüssigen $K_2Cr_2O_7$ mit As_2O_3 und Titrieren mit 0.1n. J-Lsg. F. J. POPE (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 737; *C.-B.* 1896, II, 687; *Z. anal. Chem.* 42, (1903) 632). Lösen des $PbCrO_4$ in HCl, Zusetzen von KJ und Titrieren des Jods. J. WADDELL (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, (1911) 638; *Z. angew. Chem.* 25, (1912) 2323; *Analyst* 41, (1916) 270; *C.-B.* 1917, I, 129).

2. *Alkalimetrisch und acidimetrisch.* — Alkalimetrisch unter Verwendung von zwei Indikatoren (Helianthin und Phenolphthaleïn). H. LESCOEUR u. DELSAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 55). — Man fällt durch Na_2SO_4, $K_4Fe(CN)_6$ oder $Na_2C_2O_4$, neutralisiert

unter Versetzen mit Phenolphthaleïn durch KOH, kocht mit $Ba(OH)_2$ und titriert mit 0.2 n. HCl oder H_2SO_4 zurück. Ruoss (*Z. anal. Chem.* **37**, 426; *C.-B.* **1898**, II, 606). Zusatz zu überschüssigem KCN und Titrieren mit 0.25 bis 0.5 n. Säure. E. Rupp (*Chem. Ztg.* **34**, 121; *C.-B.* **1910**, I, 1055). Titrieren der aus $PbSO_4$ durch H_2S frei gemachten H_2SO_4. F. D. Miles (*J. Chem. Soc.* **107**, 988; *C.-B.* **1915**, II, 807).

3. *Mit Kaliumpermanganat.* — Unmittelbar titriert; bei Ggw. von H_2SO_4, F. Mohr (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 147); von etwas KOH, NH_3, Na_2CO_3 oder aufgeschwemmten ZnO, A. E. Haswell (*Dingl.* **241**, 393; *C.-B.* **1881**, 708), H. v. Jüptner (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **29**, (1881) 664; *C.-B.* **1882**, 58); in alkal. Lsg. bei Ggw. von $BaSO_4$ bzw. KNO_3. H. Bollenbach (*Z. anal. Chem.* **36**, 582; *C.-B.* **1907**, II, 1550; bzw. *Chem. Ztg.* **33**, 1142; *C.-B.* **1909**, II, 1944). Keine zuverlässigen Ergebnisse. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1321; *C.-B.* **1910**, I, 683). — Mittelbar nach Fällen des Pb als PbO_2, durch Br-W., Schlossberg (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 735; *C.-B.* **1903**, I, 358); durch $(NH_4)_2S_2O_8$ und Lösen in überschüssigem säurehaltigem H_2O_2. E. J. Ericson (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1135; *C.-B.* **1904**, II, 1342). Nach Fällung als Oxalat. Titrieren des PbC_2O_4 in Ggw. von H_2SO_4. R. C. Cowley u. J. P. Catford (*Pharm. J.* [4] **15**, 149; *C.-B.* **1902**, II, 823). Fällung mit einem Ueberschuß von Oxalsäure und NH_3 und Titrieren der Oxalsäure entweder im gefällten Salz oder im Filtrat. W. Hempel (*Mém. sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées, Lausanne* **1853**; *J. B.* **1853**, 629); Mohr (*Ann.* **86**, 129; *J. B.* **1853**, 615). Brauchbar, Longi u. Bonavia; unbrauchbar. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1257; *C.-B.* **1910**, I, 202). Ferner A. H. Low (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1893) 548). Nach Fällen in essigsaurer Lsg. [s. Verf. 10. unter b) (S. 168)], Böttger mit Pollatz; in Ggw. von 50% Eisessig, H. L. Ward (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **33**, 334; *Z. anorg. Chem.* **77**, 257; *C.-B.* **1912**, I, 2072), R. L. Morris (*Chem. Drugg.* **91**, 242; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 251); nach Fällen als Oxalat in alkoh. essigsaurer Lsg. F. C. Knight (*J. Anal. Chem.* **6**, (1892) 613; *Chem. N.* **67**, 128, 137; *C.-B.* **1893**, I, 666). — Nach Fällen als $PbCrO_4$, Pellet (*Compt. rend.* **83**, (1876) 248), Longi u. Bonavia, und Reduzieren des überschüssigen $K_2Cr_2O_7$ mit SO_2. G. Giorgis (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896), II, 522; *Bull. soc. chim.* [3] **18**, (1897) 953; *Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 633). — Nach Fällen mit $K_4Fe(CN)_6$. Gräger (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 330; *Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 438); Longi u. Bonavia. — Nach Fällen mit Phosphormolybdänsäure, Zusatz von H_2SO_4 und Zn und einstündigem Erhitzen. H. Beuf (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 852; *C.-B.* **1890**, II, 218). — Nach Umsetzen von $PbCl_2$ mit $MnCO_3$. A. Bacovescu u. E. Vlahuta (*Ber.* **42**, 2638; *Bul. soc. Rom.* **18**, 175; *C.-B.* **1909**, II, 863). — Nach Kochen von PbS mit $Fe_2(SO_4)_3$. J. Hanus (*Z. anorg. Chem.* **17**, 111; *C.-B.* **1898**, II, 381).

4. *Mit Kaliummono- und -dichromat.* — Mit K_2CrO_4 und Diphenylcarbazidacetat als Indikator. B. Oddo u. A. Beretta (*Gazz. chim. ital.* **39**, I, 675; *C.-B.* **1909**, II, 934). — Mit $K_2Cr_2O_7$. Unmittelbar. Ohne Indikator. G. Bianchi (*Boll. Chim. Farm.* **46**, 385; *C.-B.* **1907**, II, 425). Mit $AgNO_3$ als Indikator. H. Schwarz (*Dingl.* **169**, (1863) 284; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 378); Lyte (*Chem. N.* **30**, 293; *J. B.* **1874**, 996); Aller (*Iron* **1893**, Nr. 1033; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 106; *C.-B.* **1893**, I, 858); A. P. Laurie (*Chem. N.* **68**, 211; *C.-B.* **1893**, II, 1106); J. H. Wainwright (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 389; *C.-B.* **1897**, II, 222); Longi u. Bonavia. — Mittelbar. [S. a. unter 1. und 3.] Rücktitrieren des überschüssigem $K_2Cr_2O_7$ mit $Na_2S_2O_3$, W. Diehl (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 306), Longi u. Bonavia, I. M. Kolthoff (*Pharm. Weekbl.* **57**, 934; *Chem. Ztg.* **44**, (1920), II, 241); mit $FeSO_4$, C. u. J. J. Beringer (*Text-Book of Assaying, London* **1908**, 214), G. Lunge (*Chem.-techn. Untersuchungsmethh., Berlin* **1910**, II, 670); mit $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ und $K_3Fe(CN)_6$ zum Tüpfeln, A. S. Cushman u. J. Hayes-Campbell (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 900; *C.-B.* **1896**, I, 69), Longi u. Bonavia; mit As_2O_3, R. Namias (*Gazz. chim. ital.* **22**, I, 508; *J. B.* **1892**, 2488). — B. von PbO_2 und Reduktion mit $SnCl_2$, worauf dessen Ueberschuß titriert wird. Streng (*Pogg.* **92**, 57; *Ann.* **92**, 411; *J. prakt. Chem.* **62**, 306; *J. B.* **1854**, 719). — Nach Fällung von PbS bei kleinen Mengen. Fr. Auerbach u. H. Pick (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **45**, (1913) 191).

5. *Mit Ammoniummolybdat.* — Ohne Tüpfeln. J. F. Sacher (*Koll. Z.* **19**, (1916) 276; *C.-B.* **1917**, I, 1139). — Unter Tüpfeln mit Tannin. C. Schindler (*Z. anal. Chem.* **27**, 137; *C.-B.* **1888**, 730); Alexander (*Eng. Min. J.* **55**, Nr. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 201; *C.-B.* **1893**, II, 293); G. Kroupa (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 201; *C.-B.* **1893**, II, 293); Longi u. Bonavia. Das genauste und schnellste Verf. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 62; **33**, (1909) 1257; *C.-B.* **1910**, I, 202); Lindt (*Z. anal. Chem.* **57**, 71; *C.-B.* **1918**, I, 1071). — Best. kleiner Mengen. A. V. Elsden u. J. F. Stansfield (*J. Chem. Soc.*

103, 1039; C.-*B.* **1913**, II, 1083). Einfluß des Wolframs. H. LAVERS (*Chem. N.* **109**, 97; C.-*B.* **1914**, I, 1376). In Ggw. von Ca zu hohe Werte. C. O. BANNISTER u. W. MC NAMARA (*Analyst* **37**, 242; *C.-B.* **1912**, II, 455).

6. *Mit Kaliumferrocyanid.* — Indikator $FeCl_3$, YVON (*J. Pharm. Chim.* [5] **19**, 18; *C.-B.* **1889**, I, 144); $(UO_2)(NO_3)_2$, LONGI u. BONAVIA; $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$, A. C. BEEBE (*Chem. N.* 73, (1896) 18; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 58), J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1257); das elektrometrische Potential. E. MÜLLER (*Z. angew. Chem.* **32**, (1919) 351).

7. *Verschiedene Verfahren.* — Mit Na_2S. DOMONTE bei SCHWARZ (*Die Maßanalyse* **1850**, 86); CASAMAJOR (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 41); LONGI u. BONAVIA; H. KOCH (*Chem. Ztg.* **32**, 124; *C.-B.* **1908**, I, 1090). — Mit K_2SO_4, MEINEKE (*Lehrb. chem. Analyse* **1904**, II, 61); $KHSO_4$. BALLING (*Chem. Ztg.* **5**, (1881) 395). — Titrieren mit Na_2HPO_4 bei Ggw. von $NaC_2H_3O_2$. P. BAYRAC (*J. Pharm. Chim.* [5] **28**, (1893) 500; *C.-B.* **1894**, I, 108). Fällen durch Na_2HPO_4 und Zurücktitrieren mit $Pb(NO_3)_2$. BAYRAC (*a. a. O.*; *Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 206); LONGI u. BONAVIA. — Fällen mit KH_2AsO_4 und Titrieren des Ueberschusses. J. VALENTIN (*Z. anal. Chem.* **54**, (1915) 83). — Fällen mit K_2CrO_4 und Titrieren des Ueberschusses mit As_2O_3. M. BIALOBRZCSKI (*Pharm. Z. Rußl.* **35**, 785; *Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 445). — Umsetzen von PbS mit $AgNO_3$ und Titrieren des Ag mit KSCN. BALLING (*Chem. Ztg.* **5**, (1881) 80); MEINEKE.

d) *Kolorimetrisch.* — Färbung durch H_2S. WANKLYN u. CHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] **37**, 80; *J. B.* **1869**, 880); MUIR (*Chem. N.* **33**, 11; *J. B.* **1876**, 1001); PELOUZE; G. BISCHOF (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 73); S. KITIRSAN u. L. LIEBERMANN (*Rev. intern. falsif.* **1**, 51; *Chem. Ztg.* **11**, (1887) II, 316); (in Ggw. von Cu, Fe, Sn) E. R. BUDDEN u. H. HARDY (*Analyst* **19**, 169; *C.-B.* **1894**, II, 625); M. LUCAS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 39; *J. Pharm. Chim.* [6] **3**, 459; *C.-B.* **1896**, I, 328, 1284); in W. [s. a. S. 179], H. W. WOUDSTRA (*Chem. Weekbl.* **5**, 185; *Z. anorg. Chem.* **50**, 168; *C.-B.* **1908**, I, 1730; II, 199); A. G. V. HARCOURT (*J. Chem. Soc.* **97**, 841; *C.-B.* **1910**, II, 175); M. SIEGFRIED u. W. POZZI (*Biochem. Z.* **61**, 149; *C.-B.* **1914**, I, 1899); im Bier, A. W. KNAPP (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, 165; *C.-B.* **1911**, I, 1444); in Ggw. von Eisen. J. M. WILKIE (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 736; *C.-B.* **1909**, II, 560). — Durch $(NH_4)HS$ bei Ggw. von KCN, in Weinstein, Weinsäure und Citronensäure. R. R. TATLOCK u. R. T. THOMPSON (*Analyst* **33**, 173; *C.-B.* **1908**, II, 100). — Durch K_2CrO_4 und Essigsäure, im Trinkwasser, C. GULDENSTEEDEN-EGELING (*Pharm. Weekbl.* **44**, 338; *C.-B.* **1907**, I, 1600); durch krist. $K_2Cr_2O_7$ im Wasser. S. HARVAY (*Analyst* **15**, 68; *C.-B.* **1890**, I, 836). — Durch Hämatoxylin. M. R. MOFFART u. H. S. SPIRO (*Chem. Ztg.* **31**, 639; *C.-B.* **1907**, II, 483).

e) *Gasvolumetrisch.* — Aus $PbCrO_4$ durch Messen des nach Zusatz von H_2SO_4 mit H_2O_2 entwickelten O; schneller durch Fällen einer gemessenen Menge titrierter $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in der Hitze und gasvolumetrische Best. des unzers. $K_2Cr_2O_7$ nach Zusatz von verd. H_2SO_4. A. BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1891**, 318; *C.-B.* **1891**, II, 226).

C. *Trennungen.* — Von:

a) *Aluminium.* — F. HUNDESHAGEN (*Z. öffentl. Chem.* **4**, 673; *C.-B.* **1898**, II, 830).

b) *Antimon.* — Elektrolytisch. LE ROY W. MC CAY (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2379; *C.-B.* **1915**, I, 855). — Durch H_2SO_4. STRENG (*Dingl.* **151**, (1859) 389); PROST. — Durch Alkalicarbonat. DEMARÇAY (*Ann. Chim. Phys.* **55**, 398; *Berz. J. B.* **14**, (1833) 140). — Durch Schm. mit Alkalisulfid, BRUNNER (*Pogg.* **49**, 135; *Berz. J. B.* **19**, (1840) 280); nichts Neues. G. T. DOUGHERTY (*Chem. N.* **50**, 278, *J. B.* **1884**, 1584). — Als Phosphat. G. VORTMANN u. A. BADER (*Z. anal. Chem.* **56**, (1917) 577; *C.-B.* **1918**, I, 478). — Erhitzen der Sulfide in Br-Dampf, P. JANNASCH u. W. REMMLER (*Ber.* **26**, 1422; *J. B.* **1893**, 2145), JANNASCH u. NIEDERHOFHEIM (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 201); im HCl-Strom. L. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 869; *J. B.* **1895**, 2871); P. JANNASCH u. E. HEIMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, (1906) 473; *C.-B.* **1907**, I, 423); vgl. P. JANNASCH (*Prakt. Leitfaden d. Gew.-Analyse*, 2. Aufl., 266); A. HOLLARD u. L. BERTIAUX (*Metall-Anal. auf elektrochem. Wege*, deutsch von Fr. Warschauer, *Berlin* **1907**, 67 [I]).

c) *Arsen.* — Durch H_2S und nach dem Lösen in NaClO durch H_2SO_4, F. JEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] **7**, 230; *C.-B.* **1898**, I, 859); in Gummiwaren. W. SCHMITZ (*Gummi-Ztg.* **28**, 453; *C.-B.* **1914**, I, 496). — Im HCl-Strom. ANDREWS; P. JANNASCH u. F. SCHMITT (*Z. anorg. Chem.* **9**, 274; *C.-B.* **1895**, II, 414); JANNASCH u. HEIMANN; C. FRIEDHEIM u.

L. Jacobius (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 466). Dest. des $AsCl_3$ nach Zusatz von $Fe_2(SO_4)_3$ und HCl. Hollard u. Bertiaux (I, 60; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 300). — Durch Elektrolyse, namentlich in Ggw. von freier H_3PO_4 als Pb-Amalgam bei Zusatz von $HgNO_3$, H. Alders u. A. Stähler (*Ber.* **42**, 2685; *C.-B.* **1909**, II, 753); als PbO_2 aus HFl-Lsg. Le Roy W. Mc Cay (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2375; *C.-B.* **1915**, I, 855). As verzögert die Abscheidung des PbO_2. A. Fischer (*Elektroanal. Schnellmethh.*, *Stuttgart* **1908**, 261).

d) *Barium.* — Behandlung der Sulfate mit $(NH_4)C_2H_3O_2$. J. W. Marden (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, 310; *C.-B.* **1916**, I, 1269).

e) *Cadmium.* — Durch verd. H_2SO_4 unter Zusatz von A. ($^1/_6$ bis $^1/_8$ Vol. der Lsg.). H. Rose (*Pogg.* **110**, 411; *Z. Chem.* **1860**, 625; *J. B.* **1860**, 660). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. Jannasch u. A. Röttgen (*Z. anorg. Chem.* 8, 302; *J. B.* **1895**, 2877; *C.-B.* **1895**, I, 1042). — Durch Elektrolyse. H. J. Sand (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C.-B.* **1907**, I, 1460); A. Classen (*Quant. Anal. durch Elektrolyse*, 5. Aufl., *Berlin* **1908**, 250).

f) *Calcium.* — Behandlung der Sulfate mit $(NH_4)C_2H_3O_2$. E. Erlenmeyer (*Biochem. Z.* **56**, (1913) 330; *C.-B.* **1914**, I, 76); Marden.

g) *Chrom.* — Elektrolytisch. J. Milbauer u. I. Setlik (*J. prakt. Chem.* [2] **99**, 85; *C.-B.* **1919**, IV, 252).

h) *Eisen.* — Als Nitrate. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **41**, 245; *C.-B.* **1917**, I, 1143). Als $PbSO_4$. F. Hundeshagen (*Z. öffentl. Chem.* **4**, 673; *C.-B.* **1898**, II, 829).

i) *Gallium.* — Durch $K_4Fe(CN)_6$ in starker HCl-Lsg. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **95**, 503; *J. B.* **1882**, 1296).

k) *Kupfer.* — Mit H_2SO_4. H. Rose; M. Schmidt u. H. Dreyer (*Chem. Ztg.* **16**, 696; *J. B.* **1892**, 2555); F. Jean (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 230; *C.-B.* **1898**, I, 859); H. L. Ward (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **33**, 423; *C.-B.* **1912**, II, 383). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. Jannasch u. Lesinsky. — Durch Na_2CO_3 und KCN. Meineke (*Lehrb. chem. Anal.* **1904**, II, 125). — Durch K_2CrO_4. M. A. v. Reis (*Ber.* **14**, 1172; *J. B.* **1881**, 1154). — Durch Nitroso-β-Naphthol. G. von Knorre (*Ber.* **20**, (1887) 284). — Durch Elektrolyse. W. C. May (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, 255; *J. B.* **1873**, 941); A. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, 308; *J. B.* **1878**, 1063); Fr. Rüdorff (*Z. angew. Chem.* **1893**, 450; *C.-B.* **1893**, II, 622; *J. B.* **1893**, 2143); H. Nissenson (*Z. angew. Chem.* **1893**, 646; *C.-B.* **1893**, II, 1103; *J. B.* **1893**, 2143); A. Classen (*Ber.* **27**, (1894) 163); O. Piloty (*Ber.* **27**, 280; *J. B.* **1894**, 262); G. Gueroult (*Ann. chim. anal.* **5**, 372; *C.-B.* **1900**, II, 1163); H. J. S. Sand (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *C.-B.* **1907**, I, 1460); A. Fischer mit P. Storm bei Fischer (260); in HFl-Lsg. Le Roy W. Mc Cay (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2375).

l) *Mangan.* — Durch Elektrolyse, in HNO_3-Lsg., B. Neumann (*Chem. Ztg.* **20**, 381; *C.-B.* **1896**, II, 64), I. Moltke-Hansen (*Chem. Ztg.* **25**, 393; *C.-B.* **1901**, I, 1343), PbO_2 stets mit Spuren Mn, J. H. Buckminster u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1471; *C.-B.* **1911**, I, 38); in H_3PO_4-Lsg. (Mn nicht gefällt). A. F. Linn (*Am. Chem. J.* **29**, 82; *C.-B.* **1903**, I, 538).

m) *Molybdän.* — Elektrolytisch. Le Roy W. Mc Kay u. N. H. Furman (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 640).

n) *Nickel.* — Durch Elektrolyse. A. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, 508; *J. B.* **1878**, 1063); Classen (250). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. Jannasch u. J. Lesinsky (*Ber.* **26**, 2334; *J. B.* **1893**, 2145).

o) *Quecksilber.* — Durch H_2S und KOH (Hg gel.). C. Polstorff u. C. Bülow (*Arch. Pharm.* **229**, 292; *J. B.* **1891**, 2504). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. Jannasch u. E. v. Cloedt (*Ber.* **28**, 994; *J. B.* **1895**, 2878; *C.-B.* **1895**, II, 64). — Durch NaClO. T. Fairley (*Rep. Brit. Assoc.* 1875, II, 42; *J. B.* **1876**, 1003). — Durch Elektrolyse. E. F. Smith u. J. B. Moyer (*J. anal. appl. Chem.* 7, (1893) 252); M. Heidenreich (*Ber.* **29**, 1585; *C.-B.* **1896**, II, 316); H. J. S. Sand (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *J. Chem. Soc.* **91**, 373; *C.-B.* **1907**, I, 1460). — Mikrochemisch in Lsg., durch Sublimation oder nach einem vereinigten Verf. N. Schoorl (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 224).

p) *Silber.* — Durch H_2SO_4. — Durch rauchende HNO_3 aus den Sulfiden. E. Aubin (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134; *J. B.* **1892**, 2549). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. Jannasch (*Ber.* 26, 1496; *J. B.* **1893**, 2146; *C.-B.* **1893**, II, 294). — Durch KJ und HNO_3 (Ag gefällt). R. Benedict u. L. Gans (*Chem. Ztg.* **16**, 181; *J. B.* **1892**, 2549; *C.-B.* **1892**, I, 458). — Durch CrO_3 in ammoniakalischer Lsg. P. Jannasch (*Ber.* 26, 1500; *J. B.* **1893**, 2147; *C.-B.* **1893**, II, 295). — Durch K_2CrO_4 und $Na_2S_2O_3$ ($PbCrO_4$ unl. in $Na_2S_2O_3$). Chancel (*Procès-verbaux des séances de l'acad. des sciences et lettres de Montpellier* **1863**, 5; *J. B.* **1866**, 803). — Durch KOH bei Ggw. von NH_3 und Glycerin. E. Donath (*Monatsh.* **1**, (1880) 789; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 112). — Durch C_2H_2. H. G. Söderbaum (*Ber.* **30**, (1897) 902, 3014; *Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 566). — Durch Hydrochinon in neutraler oder mit Natriumacetat versetzter Lsg.; Pb nicht gefällt; bei 0.01% Ag im Pb genau. Hj. Lidholm (*Ber.* **38**, 566; *C.-B.* **1905**, I, 771). — Durch Elektrolyse. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 508); E. F. Smith u. J. B. Moyer (*J. anal. appl. Chem.* 7, (1893) 252); Arth u. Nicolas (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 633; *C.-B.* **1903**, II, 527); Sand.

q) *Siliciumdioxyd.* — K. Sander (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **61**, 561; *C.-B.* **1902**, II, 1481).

r) *Strontium.* — Wie Ba. Marden.

s) *Vanadium.* — Erhitzen mit $(NH_4)_2C_2O_4$ und Essigsäure. W. Halberstadt (*Z. anal. Chem.* **22**, 1; *J. B.* **1883**, 1577).

t) *Wismuth.* — Vergleich verschiedener Verff. O. Steen (*Z. angew. Chem.* **1895**, 530; *C.-B.* **1895**, II, 906; *J. B.* **1895**, 2870). — $PbSO_4$ durch Eindampfen, A. Vogel (*N. Repert.* 22, 474; *J. B.* **1873**, 941); durch Fällen aus der Chloridlsg. H. Rose. — Fällung des Pb als $PbCrO_4$ in salpetersaurer Lsg. Elsner (*N. Jahrb. Chem. Pharm.* **1831**, I, 263; *Berz. J. B.* **12**, (1833) 167). $PbCrO_4$ ist etwas l. in HNO_3. Liebig (*Geiger's u. Liebig's Magazin* **35**, 114; *Berz. J. B.* **12**, (1833) 167). — Man versetzt mit $CaCO_3$ so lange, wie noch Aufbrausen entsteht. Liebig. — Bi wird als $BiCl_3$ verflüchtigt, Vogel, Rammler (*Ber.* **24**, (1891) 3554), F. Friedheim u. L. Jacobius (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 483); als $BiBr_3$. P. Jannasch u. P. Etz (*Ber.* **24**, (1891) 3746; 25, 124; *J. B.* **1892**, 2551; *C.-B.* **1892**, I, 337); Steen; Treadwell (*Lehrb. anal. Chem.*, 4. Aufl., 145). — Durch KOH in der Siedhitze wird Bi gefällt; Pb durch Alkalioxalat. A. Stromeyer (*Pogg.* **26**, 553; *Berz. J. B.* **13**, (1834) 150). Nach Frick (*Pogg.* **31**, 536; *Berz. J. B.* **14**, (1835) 189) bleibt PbO mit dem Bi_2O_3 ungel. — Behandeln mit k. $(NH_4)NO_3$-Lsg. und Best. des Pb im Filtrat als $PbSO_4$. J. Löwe (*J. B. Physik. Ver.* **1856/57**, 63; *J. prakt. Chem.* **74**, 344; *J. B.* **1858**, 624). $Bi(OH)_3$ wird hydrolytisch durch Kochen mit $(NH_4)NO_2$ abgeschieden und Pb als $PbCrO_4$ gefällt. G. Luff (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 71, 189). Nicht einfacher als bas. Nitrat-Verf. L. Moser (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 189). — Durch $NaC_2H_3O_2$ wird aus der sd. Lsg. basisches Wismutacetat gefällt. H. Herzog jr. (*Z. anal. Chem.* **1**, 245; *C.-B.* **1887**, 1241; *Compt. rend.* **103**, 258; *Z. anal. Chem.* **27**, 650; *J. B.* **1888**, 2555). — Bi wird als Formiat gefällt, A. L. Bleckert u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 1055; *J. B.* **1896**, 2163; *C.-B.* **1897**, I, 309), das Pb im Filtrat durch H_2S, als $PbSO_4$ bestimmt. H. F. V. Little u. E. Cahen (*Analyst* **35**, 301; *C.-B.* **1910**, II, 1166). — Bi wird als Phosphat gefällt; unzuverlässig. J. C. Galletly u. G. G. Henderson (*Analyst* **34**, 389; *C.-B.* **1909**, II, 1379). — Bi wird in sd. Chlorid-Lsg. durch Stahlspäne gefällt, im Filtrat das Pb als Sulfat bestimmt. J. Clark (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, 26; *C.-B.* **1900**, I, 629). Nicht immer gute Ergebnisse. Galletly u. Henderson. — Durch Elektrolyse. B. P. Richardson (*Z. anorg. Chem.* **84**, (1913) 277); E. F. Smith u. J. C. Saltar (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 418).

u) *Wolfram.* — Wie Mo. McCay u. Furman.

v) *Zink.* — Trennung durch H_2S in saurer Lsg. ungenau. Rivot u. Bouquet (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 24; *J. prakt. Chem.* **54**, 203; *Ann.* **80**, 364; *Dingl.* **122**, 143; *J. B.* **1851**, 636). — Pb als $PbSO_4$ gefällt mit verd. H_2SO_4 unter Zusatz von A. (1/6 bis 1/8 Vol. der Lsg.). H. Rose (*Pogg.* **110**, 411; *Z. Chem.* **1860**, 625; *J. B.* **1860**, 660). Sulfide mit rauchender HNO_3 behandelt. E. Aubin (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134; *J. B.* **1892**, 2549). — Durch J im Ueberschuß im zugeschm. Rohr bei 200°. ZnJ_2 l. in k. Wasser. E. Filhol u. J. Melliès (*Ann. Chim. Phys.* [4] 22, 64; *J. B.* **1871**, 932). — Durch H_2O_2. P. Jannasch u. R. Niederhofheim (*Ber.* **24**, 3945; *J. B.* **1891**, 2485); P. Jannasch u. J. Lesinsky (*Ber.* **26**, 2334; *J. B.* **1893**, 2144). — Durch Elektrolyse. Riche; Sand.

w) *Zinn.* — Durch Elektrolyse in HNO_3-Lsg. S. Holzmann (*Pharm. C.-H.* **49**, 417; *C.-B.* **1908**, II, 200); Hollard u. Bertiaux (I, 54); Le Roy W. McCay (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2378); E. P. Schoch u. D. J. Brown (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1660; *C.-B.* **1916**, II, 1074). — Abscheidung von $PbSO_4$. Meineke (213); M. Schmidt u. H. Dreyer (*Chem.*

Ztg. **16**, 696; *J. B.* **1892**, 2555); F. HUNDESHAGEN (*Z. öffentl. Chem.* **4**, 673; *C.-B.* **1898**, II, 329). — Schmelzen mit S und Alkalikarbonat oder Fällen mit $(NH_4)_2S$. H. ROSE. — Im trocknen Cl-Strom. MEINEKE. (220). — Im HCl-Strom. L. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 869; *J. B.* **1895**, 2871); P. JANNASCH (*Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanal.* **1897**, 172); P. JANNASCH u. F. SCHMITT (*Z. anorg. Chem.* **9**, 274; *C.-B.* **1895**, II, 415); FRIEDHEIM u. JACOBIUS (477). — Erhitzen der getrockneten Sulfide in einem mit Br-Dampf beladenen Luftstrome, P. JANNASCH (162), P. JANNASCH u. P. ETZ (*Ber.* **25**, (1892) 736), P. JANNASCH u. W. REMMLER (*Ber.* **26**, 1422; *J. B.* **1893**, 2145); im $Br\text{-}CO_2$-Strom. P. JANNASCH u. E. ROSE (*Z. anorg. Chem.* **9**, 194; *C.-B.* **1895**, II, 547).

D. *Analyse bestimmter Stoffe.* — S. a. unter C.

a) *Metallisches Blei.* 1. *Gesamtanalyse.* — Handelsblei. L. DE KONINGH (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **7**, 213; *C.-B.* **1895**, II, 547): A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 911); A. HOLLARD u. L. BERTIAUX (I, 87; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1124; *C.-B.* **1905**, I, 119 [II]). — Weichblei. R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 156); W. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* **18**, (1870) 195; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 215); O. HERTING (*Chem. Ztg.* **27**, 923; *C.-B.* **1903**, II, 967); PERCY (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **30**, 60; *C.-B.* **1871**, 248). — Werkblei. FRANKE u. KUHLEMANN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **16**, 201; *Techn. J. B.* **1857**, 79); H. NISSENSON u. B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1142); LIEBSCHÜTZ (*Eng. Min. J.* **72**, 168, 397; *Chem. Ztg.* **25**, (1901) II, 263); A. SALMONY (*Chem. Ztg.* **31**, 955; *C.-B.* **1907**, II, 1562). — Hartblei. FRESENIUS (*Quant. Anal.*, 6. Aufl., I, 483, 637); STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, Nr. 3; *J. B.* **1859**, 683); VARRENTRAPP (*Dingl.* **158**, 316; *J. B.* **1860**, 661); DIETRICH (*Chem. Ztg.* **4**, 752; *J. B.* **1880**, 1199); NISSENSON u. NEUMANN; FERNANDEZ-KRUG u. HAMPE bei G. LUNGE (*Chem.-techn. Untersuchungsmethh.*, 5. Aufl., II, 271); W. WITTER bei LUNGE (6. Aufl., II, 675).

2. *Probenahme.* — Bei Hartblei, H. NISSENSON u. PH. SIEDLER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **62**, 421; *C.-B.* **1903**, II, 868); silberhaltigem Blei. J. u. H. S. PATTINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 321; *C.-B.* **1892**, II, 138); J. ASBECK (*Chem. Ztg.* **29**, 78; *C.-B.* **1905**, I, 694).

3. *Bestimmung von Beimengungen.* — In alphabetischer Anordnung. — Außer den sich aus 1. ergebenden Verff.:

α) *Antimon.* — H. BECKMANN (*Z. angew. Chem.* **20**, 997; *C.-B.* **1907**, II, 356).

β) *Arsen.* — Im Hartblei und Bleischrot. L. BRANDT (*Z. öffentl. Chem.* **21**, 66; *C.-B.* **1915**, I, 960).

γ) *Edelmetalle.* — E. BALBACH (*Mechanic's Mag.* **1871**, 186; *Dingl.* **200**, 213; *J. B.* **1871**, 979).

δ) *Eisen.* — Kolorimetrisch durch KSCN. A. NEUGEAN (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 428; *J. B.* **1870**, 1010); A. LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**, (1904) 404; *C.-B.* **1905**, II, 925); durch $(NH_4)SCN$. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 659; *C.-B.* **1913**, I, 845); B. S. WHITE (*J. Ind. Eng. Chem.* **7**, (1915) 1032; *C.-B.* **1916**, I, 527).

ε) *Kupfer.* — Kolorimetrisch durch NH_3. NEUGEAN; LECRENIER; WHITE.

ζ) *Sauerstoff.* — G. LUNGE u. E. SCHMID (*Z. anorg. Chem.* **2**, 451; *C.-B.* **1893**, I, 367).

η) *Schwefel.* — W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1777; *C.-B.* **1891**, I, 276).

ϑ) *Silber.* — R. BENEDIKT u. L. GANS (*Chem. Ztg.* **16**, 181; *C.-B.* **1892**, I, 458); W. HAMPE (*Chem. N.* **18**, (1894) 1899; *C.-B.* **1895**, I, 173).

ι) *Wismut.* — A. GUYARD (*Compt. rend.* **97**, 673; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 421; *C.-B.* **1883**, 703); D. W. JESRUP (*Eng. Min. J.* **105**, (1918) 603; *C.-B.* **1919**, II, 147).

b) *Bleierze und Hüttenerzeugnisse.* — Kritik der trocknen und nassen Verff. I. C. BULL (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 653).

1. *Trockene Proben.* α) *Belgische Tiegelprobe.* — Schm. mit Reduktions- und Flußmitteln. B. KERL (*Metall. Probirkunst, Leipz.* **1866**; *Probirbuch, Leipz.* **1880**); O. PUFAHL bei G. LUNGE u. E. BERL (*Chem. techn. Untersuchungsmethh.*, 6. Aufl., *Berl.* **1910**, II, 660); W. F. LOWE (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, 6; *C.-B.* **1905**, I, 563); J. FLATH (*Chem. Ztg.* **24**, 363; *C-B.* **1900**, I, 998). Notwendigkeit der Prüfung des Borax auf Silber. A. COPPALLE (*Ann. chim. anal.* **7**, (1902) 291). S. a. A. MASCAZZINI (*Dingl.* **207**, 46; *C.-B.* **1873**, 136).

β) *Deutsche oder englische Probe.* — Schm. mit Fe. — KERL; PUFAHL. Vergleich mit α): PERCY (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **30**, 60; *C.-B.* **1871**, 248); J. LOEVY (*Chem. Ztg.* **32**, 220; *C.-B.* **1908**, I, 1211). Vgl. C. F. PLATTNER (*Die Probierkunst mit dem Löthrohr.* 2. Aufl., *Leipzig*, **1847**, 571. Vereinigt mit α). GÖRING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 344; *Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 489).

γ) *Andere Proben.* — Mit KCN und $K_4Fe(CN)_6$. A. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 472; *Dingl.* **140**, 362; *C.-B.* **1856**, 418; *J. B.* **1856**, 747); A. W. WARWICK (*Chem. N.* **63**, 30, 145; *C.-B.* **1891**, I, 371, 811); W. J. COOPER (*Chem. N.* **63**, 73; *C.-B.* **1891**, I, 554). — Durch H_2S im Rose-Tiegel. A. CARNOT (*Compt. rend.* **89**, 167; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, 161; *Dingl.* **234**, 493; *J. B.* **1879**, 1024). — Durch pulverförmiges Ag unter Zuschlag von Na_2CO_3, K_2CO_3 und Mehl, in Abgangsprodd. W. STAHL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **48**, 237; *C.-B.* **1889**, II, 302).

2. *Nasse Proben.* — Vollständige Analyse. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 5; *J. prakt. Chem.* **60**, 1; *J. B.* **1853**, 634); P. JANNASCH u. K. ASCHOFF bzw. TH. BICKES (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 103, 110, bzw. 111, 113; *C.-B.* **1892**, I, 545, 546); J. A. MULLER (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1303; *C.-B.* **1905**, I, 297); von Bleiglanz (Pb- und Ag-Best.). E. MURMANN (*Oesterr. Chem. Ztg.* **6**, 433; *C.-B.* **1903**, II, 1087). — Kritik der Verff. L. SCHNEIDER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **46**, 431; *C.-B.* **1898**, II, 559). — Aufschließen durch HNO_3 und Ausziehen des Rückstands mit $Na_2S_2O_3$. J. LÖWE (*Dingl.* **209**, 139; *J. B.* **1873**, 940); durch konz. H_2SO_4, H. NISSENSON u. F. CROTOGINO (*Chem. Ztg.* **26**, 847; *C.-B.* **1902**, II, 912); durch HCl. F. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, 142; *J. B.* **1873**, 940), C. RAMMELSBERG (*Ber.* **7**, (1874) 544); durch Säuren in Ggw. von Zink. F. H. STORER (*Chem. N.* **21**, 137; *Dingl.* **196**, 340; *C.-B.* **1870**, 376), A. MASCAZZINI (*Ann. Chimica, Okt.* **1867**; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 491; *Dingl.* **207**, 46; *J. B.* **1873**, 940), ungenau, A. B. CLARK jr. bei G. C. WITTSTEIN (*Viertelj. prakt. Pharm.* **20**, 291; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 460); durch HJ und HNO_3, R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* **16**, 43; *C.-B.* **1892**, I, 412); ungenau. W. HAMPE (*Chem. N.* **18**, (1894) 1899; *C.-B.* **1895**, I, 173). — Entfernen der Fremdstoffe mit $NH_4Cl + K_2S$. W. STAHL (*Chem. Ztg.* **42**, 317; *C.-B.* **1918**, II, 559). — Best. als Metall, VON SCHULZ u. LOW (*Eng. Min. J.* **53**, Nr. 25; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 473), A. H. LOW (*J. Anal. Chem.* **6**, (1892) 664; *C.-B.* **1893**, I, 666; *Techn. Methods of Ore Analysis*, **1905**, 123), H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* **6**, 190, 227, 245; *C.-B.* **1900**, II, 287, 399, 445); in Legierung mit Wood-Metall. C. RÖSSLER (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 1). — Best. als Amalgam. MOHR. — Als PbO nach Fällen mit H_2O_2. P. JANNASCH u. H. KAMMERER (*Ber.* **28**, 1409; *C.-B.* **1895**, II, 256). — Best. als $PbSO_4$. PUFAHL (663); E. AUBIN (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 134; *C.-B.* **1892**, I, 652); R. K. MEADE (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 374; *C.-B.* **1897**, II, 222); FR. MOLDENHAUER (*Chem. Ztg.* **22**, 256; *C.-B.* **1898**, I, 1065); SCHNEIDER; WILLENZ (*Ann. chim. anal.* **5**, 401; *C.-B.* **1900**, II, 1292); vorgeschlagene Normalverff. für Schiedsanalysen, MARCUS (*Met. Erz* **17**, (1920) 454); mit der Schleudermaschine, F. ČÁSTEK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **57**, (1909) 665, 684; *C.-B.* **1910**, I, 382); nach vorheriger Abscheidung von Blei, H. ECKENROTH (*Pharm. Z.* **40**, 528; *C.-B.* **1895**, II, 576); nach vorheriger B. von PbJ_2. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* **16**, 43; *C.-B.* **1892**, I, 413). — Best. als PbO_2. Elektrol. siehe S. 167; R. C. BENNER (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, 348; *C.-B.* **1910**, II, 1685); el. oder durch Br nach Trennung als $Pb(OK)_2$. L. MEDICUS (*Ber.* **25**, 2490; *C.-B.* **1892**, II, 673). — Jodometrisch. J. WADDELL (*Analyst* **41**, (1916) 270; *C.-B.* **1917**, I, 129); A. ALDER u. M. F. COOLBAUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, 398; *C.-B.* **1914**, II, 166). — Volumetrisch nach Fällen als PbC_2O_4 durch $KMnO_4$. F. C. KNIGHT (*J. Anal. Chem.* **6**, (1892) 613; *Chem. N.* **67**, 128, 137; *C.-B.* **1893**, I, 666); A. H. LOW (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1893) 548; *Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 339). Fällen als $PbSO_4$, Lösen in KOH, Fällen von $PbCrO_4$, Reduktion des überschüssigen $K_2Cr_2O_7$, Titrieren mit $KMnO_4$. G. GIORGIS (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) II, 522; *C.-B.* **1897**, I, 437). — Nach Fällen als $PbMoO_4$ durch Tannin. ALEXANDER (*Eng. Min. J.* **55**, Nr. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1893) 201); KROUPA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **52**, (1904) Nr. 17). — Mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$. C. u. J. J. BERINGER (*Text-Book of Assaying, London* **1908**, 214) bei LUNGE-BERL (670); ALLER (*Iron* **1893**, No. 1033; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 106; *C.-B.* **1893**, I, 858). — Mit $K_4Fe(CN)_6$. BEEBE (*Chem. N.* **73**, (1896) 18; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 58); LOW. — Zers. von Rot- und Orangebleierz durch HNO_3, Reduktion des PbO_2 mit H_2O_2 und Titrieren des überschüssigen H_2O_2 mit $KMnO_4$. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* **8**, 237; *C.-B.* **1916**, II, 240).

3. *Abgänge.* — In Schlacken, als $PbSO_4$, H. SVOBODA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **50**, 583; *C.-B.* **1902**, II, 1434); elektrol., J. G. FAIRCHILD (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, (1911) 902; *C.-B.* **1912**, I, 1335), L. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* **18**, 217; *C.-B.* **1913**, II, 618); durch Zn und HCl. MENNICKE. In Aschen titrimetrisch mit Ammoniummolybdat, J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1257); neben Sn, Sb und Cu als $PbSO_4$. M. SCHMIDT u. H. DREYER (*Chem. Ztg* **16**, 696; *C.-B.* **1892**, I, 1004). In Krätzen und Aschen. L. PARRY (*The Analysis of Ashes and Alloys, London* **1908**); LUNGE-BERL (681). Analyse der oxy-

dischen Abzüge und Abstriche aus Pb- und Ag-Hütten. W. Stahl (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **48**, (1890) 237; *Chem. Ztg.* **42**, (1918) 586; **43**, (1919) 88, 307, 675; **44**, (1920) 649); St. Urbasch (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 88, 307, 675). — Im Staub und Dampf in den Werkstätten der Bleiindustrieen. F. Heim u. A. Hébert (*Bull. sci. pharmacol.* **16**, 272; *C.-B.* **1909**, II, 475). — In Waschabgängen (trocken). Hübner (*Z. B.-H.-Sal.* **47**, (1899) 246); Langer (*Chem. Ztg.* **24**, 946; *C.-B.* **1900**, II, 1188).

c) *Bleibestimmung in anderen Metallen und Erzen.* — S. a. unter C. — In:

1. *Antimon.* — A. Hollard (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 911). In seinen Erzen. E. Prost u. E. Lecocq (*Bull. Assoc. Belge* **17**, 265; *C.-B.* **1903**, II, 852).

2. *Eisenerzen.* — L. u. G. Campredon (*Rev. Min.* **48**, 108; *St. u. Eisen* **25**, 542; *C.-B.* **1905**, I, 1670); Ph. Reimen (*St. u. Eisen* **25**, (1905) 1359; *C.-B.* **1906**, I, 280); H. Rubricius (*Chem. Ztg.* **41**, (1917) 909; *C.-B.* **1918**, I, 477); durch Cd, elektrol. A. Deros (*Compt. rend.* **97**, 1068; *C.-B.* **1883**, 822). In Pyriten. E. Martin (*Monit. scient.* [5] **3**, (1913), II, 688; *C.-B.* **1914**, I, 425).

3. *Kupfer und seinen Erzen.* — Im Cu spektroskopisch, C. W. Hill u. G. P. Luckey (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **32**, 191; *Chem. Met. Engng.* **17**, (1917) 466, 659; *Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1918**, 1581; *C.-B.* **1919**, IV, 1030); als PbS, W. Hampe (*Z. B. H. Sal.* **21**, (1873) 205; *Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 183); als $PbSO_4$, R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 231), J. Löwe (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 519); elektrol. als PbO_2. A. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 508); Hollard. Trocken in Erzen. Prost u. Lecocq. In Cu-haltigen Mineralien mit kalkhaltiger Gangart. G. Gueroult (*Ann. chim. anal.* **5**, 372; *C.-B.* **1900**, II, 1163).

4. *Zink.* — Hollard. — In seinen Erzen. Rivot, Beudant, Daguin u. Bouquet (*Ann. Min.* [5] **2**, 521; *J. B.* **1853**, 634); E. Aubin (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 134; *C.-B.* **1892**, I, 652).

5. *Zinn.* — Roux (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, 596; *C.-B.* **1881**, 470); A. Seyda (*Z. öffentl. Chem.* **3**, 364; *C.-B.* **1897**, II, 810); A. Hollard u. L. Bertiaux (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1128; *C.-B.* **1905**, I, 121). Prüfung mit KJ. Perron (*J. Pharm. Chim.* [5] **20**, 241; *C.-B.* **1890**, I, 731); L. Vannier (*Ann. Fals.* **5**, (1912) 477; *C.-B.* **1913**, I, 63). S. a. unter d).

d) *Analyse von Legierungen.* — S. a. unter C. — W. Elborne u. C. M. Warren (*Chem. N.* **98**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 637). In eisenfreien Guß-Legierungen. C. P. Karr (*Chem. Eng.* **12**, Nr. 6; *Chem. N.* **103**, (1911) 44).

1. *Aluminium-Legierungen.* — J. J. Fox, E. W. Skelton u. F. R. Ennos (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 329, 332; *C.-B.* **1919**, IV, 250).

2. *Antimon-Legierungen.* — S. a. unter a). — A. Berg (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 905; *C-B.* **1907**, II, 1711); durch Ermittlung des spez. Gew. J. W. Richards (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 541; *C.-B.* **1894**, II, 539), G. Faunce (*J. Anal. Chem.* **1**, 121; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 344), K. Friedrich (*Metall.* **9**, 446; *C.-B.* **1912**, II, 1598). In Weißmetall. I. Compagno (*Ann. Chimica* **3**, (1915) 164; *C.-B.* **1917**, I, 1141); R. Howden (*Chem. N.* **116**, (1917) 235; *C.-B.* **1918**, I, 1070); F. Kubek u. A. Flath (*Chem. Ztg.* **42**, 133; *C.-B.* **1918**, I, 1071); R. Kopenhague (*Ann. chim. anal.* **17**, 241; *C.-B.* **1912**, II, 1063). In Lagermetall, Hartblei, Lötzinn. G. Oesterheld u. P. Honegger (*Helv. Acta* **2**, 398; *C.-B.* **1919**, IV, 522). In Legierungen mit 85 % Blei. M. Plüss (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 25).

3. *Zinn-Legierungen.* — S. Holzmann (*Pharm. C.-H.* **49**, 417; *C.-B.* **1908**, II, 200); A. Berg (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 905; *C.-B.* **1907**, II, 1711); durch Ermittelung des spez. Gew., S. Grimaldi (*Staz. sperim. agrar.* **37**, 1026; *C.-B.* **1905**, I, 1112), G. Giusti (*Staz. sperim. agrar.* **38**, 820; *C.-B.* **1906**, I, 1463), Richards, Schlegel (*Pharm. Z.* **34**, (1889) 653; *C.-B.* **1890**, I, 297); elektrol., Hollard u. Bertiaux, E. P. Schoch u. D. J. Brown (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1660; *C.-B.* **1916**, II, 1074); durch H_2O_2, J. Mayrhofer (*Pharm. C.-H.* **31**, 321; *C.-B.* **1890**, II, 27); volumetrisch mit $K_2Cr_2O_7$. J. H. Wainwright (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 389). In Zinnfolien. A. Seyda (*Z. öffentl. Chem.* **3**, 364; *C.-B.* **1897**, II, 810). In Weißblechen, elektrol. A. Westerkamp (*Arch. Pharm.* **245**, 132; *C.-B.* **1907**, I, 1807). In Verzinnungen, P. Carles (*J. Pharm. Chim.* [6] **7**, 184; *C.-B.* **1898**, I, 798; *Ann. chim. anal.* **15**, 179; *C.-B.* **1910**, II, 337), Fr. Knöpfle (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **17**, 670; *C.-B.* **1909**, II, 475), Ed. Spaeth (*Pharm. C.-H.* **50**, 865; *C.-B.* **1909**, II, 2198), H. Serges (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **25**, 465; *C.-B.* **1913**, I, 2182); volumetrisch, J. Deininger (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **36**, 66; *C.-B.* **1918**, II, 1081); als PCl_3. E. Crato

(*Veröff. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens* **1912**, H. 52; *Årbb. a. d. hyg.-chem. Untersuchungsstellen*, V, 72; *C.-B.* **1912**, I, 1927). In Lötstellen, Verzinnungen und Verzinnungsbädern. P. BRETEAU u. P. FLEURY (*J. Pharm. Chim.* [7] **10**, (1914) 147, 265; *C.-B.* **1915**, I, 572, 637).

4. *Zinn-Antimon-Legierungen.* — Lösen. L. E. ECKELMANN (*Eng. Min. J.* **106**, (1918) 794; *C.-B.* **1919**, II, 547). CH. TOO KEY (*J. Chem. Soc.* **15**, 462; *J. prakt. Chem.* **88**, 435; *J. B.* **1862**, 601); A. G. BLAKELEY u. C. M. CHANCE (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, 518; *C.-B.* **1911**, II, 162); als $PbCl_2$ oder $PbSO_4$, S. BURMAN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **51**, 417; *C.-B.* **1903**, II, 806); elektrol., L. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* **18**, 217; *C.-B.* **1913**, II, 618); mikrochemisch. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 505; *C.-B.* **1897**, II, 382).

5. *Zinn-Antimon-Arsen-Legierungen.* — L. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 869; *C.-B.* **1896**, I, 69).

6. *Wismut-Legierungen.* — H. F. V. LITTLE u. E. CAHEN (*Analyst* **35**, 301; *C.-B.* **1910**, II, 1166).

7. *Eisen-Legierungen.* — In solchen, die noch Zn und Sb enthalten, und in Mineralien. G. PARODI u. MASCAZZINI (*Ber.* **11**, 1384; *C.-B.* **1878**, 663). In Ueberzügen auf Stahl. (*Metal Ind.* **17**, 220; *C.-B.* **1919**, IV, 441).

8. *Kupfer-Legierungen.* — In Messing als $PbSO_4$. R. E. LEE, J. B. TRICKEY u. W. H. FEGELY (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, 556; *C.-B.* **1914**, II, 506). In Geschoßmessing als Molybdat oder jodometrisch. G. H. HODGSON (*Chem. N.* **118**, 37; *C.-B.* **1919**, IV, 347; *Chem. Ztg.* **43**, (1919) II, 156). In Bronzen, elektrol., A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, 886; *C.-B.* **1897**, II, 983); als $PbSO_4$, LEE, TRICKEY u. FEGELY; kolorimetrisch als PbS. M. LUCAS (*J. Pharm. Chim.* [6] **3**, 459; *C.-B.* **1896**, I, 1284). In Sn und Sb enthaltenden. M. SCHMIDT u. H. DREYER (*Chem. Ztg.* **16**, 696; *C.-B.* **1892**, I, 1004); W. E. GARRIGUES (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 508; *C.-B.* **1898**, II, 508); C. W. THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 179; *C.-B.* **1896**, I, 1083). In Messing und Bronzen. A. HOLLARD (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1063; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 886; **19**, (1898) 911); H. E. WALTERS u. O. J. AFFELDER (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 632; *C.-B.* **1903**, II, 525); E. J. ERICSON (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1135; *C.-B.* **1904**, II, 1342). In Babbittmetall. P. H. WALKER u. H. A. WHITMAN (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 519; *C.-B.* **1910**, I, 961). In Lagermetall. W. MANN (*Chem. Ztg.* **34**, 917; *C.-B.* **1910**, II, 997); WALTERS u. AFFELDER. In Weißmetall (als $PbSO_4$), R. KOPENHAGUE (*Ann. chim. anal.* **17**, 241; *C.-B.* **1912**, II, 1062); R. HOWDEN (*Chem. N.* **116**, (1917) 235; *C.-B.* **1918**, I, 1070).

9. *Calcium- und Lurgiemetall.* — J. KOENIG (*Chem. Ztg.* **43**, 135, 338; *C.-B.* **1919**, IV, 134, 311).

e) *Untersuchung von Bleiverbindungen:*

1. *Bleiglätte.* — Trockne Probe. A. COPALLE (*Ann. chim. anal.* **8**, (1903) 412; *C.-B.* **1904**, I, 55); J. H. WAINWRIGHT (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 389); H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* **6**, 227; *C.-B.* **1900**, II, 399); P. BECK (*Z. anal. Chem.* **54**, 137; *C.-B.* **1915**, I, 856 [II]). Best. von Pb_3O_4, J. GAUDIN (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, 28; *C.-B.* **1897**, II, 427), von PbO_2 darin. L. W. ANDREWS (*Z. anorg. Chem.* **36**, 76; *J. Am. Chem. Soc.* **25**, 756; *C.-B.* **1903**, II, 523); L. S. DEAN (*Chem. N.* **111**, 2; *C.-B.* **1915**, II, 365). Best. von Fe durch $(NH_4)SCN$, J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 659; *C.-B.* **1913**, I, 845); von Fe und Cu (kolorimetrisch), B. S. WHITE (*J. Ind. Eng. Chem.* **7**, (1915) 1035; *C.-B.* **1916**, I, 527); flüchtiger Stoffe. O. ANDERSEN (*J. Am. Ceram. Soc.* **2**, (1919) 782; *J. Soc. Chem. Ind.* **39**, (1920) A., 19).

2. *Mennige.* — S. a. die Verff. unter 3. — Zers. mit HCl, Leiten des Cl in KJ-Lsg. R. BUNSEN (*Ann.* **86**, (1853) 265); J. MILBAUER u. B. PIVNIČKA (*Z. anal. Chem.* **53**, (1914) 569). — Zers. mit HNO_3, Erhitzen des PbO_2 mit Oxalsäure, Zurücktitrieren ihres Ueberschusses. F. LUX (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 153); TOCHER (*Farbenztg.* **1899/1900**, 214); JOSHUA (*Dissert., Zürich* **1906**, 19, 28); TREADWELL (*Lehrb. anal. Chem.*, 4. Aufl., **2**, 480); P. BECK (*Z. anal. Chem.* **47**, 465; *C.-B.* **1908**, II, 828); J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **35**, 731; *C.-B.* **1911**, II, 790); A. CHWALA u. H. COLLE (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 551; *Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 242 [II]); F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 17) [auch PbO_2]; MILBAUER u. PIVNIČKA (575); A. IPIENS (*Z. anal. Chem.* **53**, 261; *C.-B.* **1914**, I, 1703); W. F. EDWARDS (*Chem. Met. Engng.* **20**, 35, 260; *C.-B.* **1919**, II, 816). — Zers. von KJ in Ggw. von Essigsäure und $NaC_2H_3O_2$ und Titrieren des Jods. W. DIEHL (*Dingl.* **246**, (1882) 196); G. TOPF (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 296); TREADWELL (515); JOSHUA (21); A. REINSCH (*Ber. Chem. Unters.-Anst. Altona* **1906**; *C.-B.* **1907**, I, 993); C. MARCHESE

(*Gazz. chim. ital.* **37**, II, 289; *C.-B.* **1907**, II, 2081); Beck (II; *Z. anal. Chem.* **47**, 465; *C.-B.* **1908**, I, 828, 1292 [I]); J. Milbauer (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 522); M. Liebig d. J. (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 828; *C.-B.* **1901**, II, 743; *Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 701); Chwala u. Colle (211); Milbauer u. Pivnička (346); Edwards. — Zers. mit HNO_3, Erwärmen mit $NaNO_2$. E. Szterkhers (*Ann. chim. anal.* **7**, 214; *C.-B.* **1902**, II, 306). — Zers. mit $HNO_3 + H_2O_2$, Rücktitrieren des H_2O_2. Schlossberg (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 735; *C.-B.* **1903**, I, 358). — Reduktion mit $TiCl_3$, Titrieren des Ueberschusses mit $FeCl_3$. L. Moser (*Chem. Ztg.* **39**, 245; *C.-B.* **1915**, I, 1184). — Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$. Wainwright bei Edwards. — Oxd. von Ferrosalzen und Titrieren der Ferrisalze mit $SnCl_2$ (Indikator Methylenblau) hat keine Vorzüge vor andern Verff. C. Russo u. G. Sensi (*Gazz. chim. ital.* **44**, (1914), I, 9). — Entw. von N durch Hydrazinacetat. C. Finzi u. E. Rapuzzi (*Z. anal. Chem.* 52, 361; *C.-B.* **1913**, I, 2003); Milbauer u. Pivnička (576). — Entw. von O durch $H_2O_2 + HNO_3$. C. H. Jones (*Analyst* **16**, 215; *C.-B.* **1890**, II, 1027; *J. B.* **1890**, 2381). — Zers. durch Eisessig, H. Forestier (*Z. angew. Chem.* **11**, 176; *C.-B.* **1898**, I, 798), Sacher; durch HNO_3. Szterkhers; Marchese. — Elektrolyse der mit $HNO_3 + H_2O_2$ oder Formaldehyd erhaltenen Lsg. Utz (*Farbenztg.* **18**, 80; *C.-B.* **1912**, II, 1788); J. F. Sacher (*Farbenztg.* **18**, 295; *C.-B.* **1912**, II, 2147). — Best. des wirksamen O durch den Dissoziationsdruck. W. Reinders u. L. Hamburger (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 75). — Abscheiden von Pb durch H im Entstehungszustande. Mennicke. — Titrieren mit Ammoniummolybdat. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1257; **35**, (1911) 731). — Best. von PbO darin. J. Löwe (*Dingl.* 271, (1889) 472); D. Woodman (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 339; *C.-B.* **1897**, I, 1046); E. E. Dunlap (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 611; *C.-B.* **1908**, I, 1796). — Best. der Verunreinigungen. Lux; Forestier; Ch. Fribourg (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, (1907) 1704); E. Pieszczek (*Pharm. Z.* 52, 922; **53**, 87; *C.-B.* **1907**, II, 2081; **1908**, I, 766); Reinsch (*Ap. Ztg.* **22**, (1907) 195); A. Partheil (*Arch. Pharm.* **245**, (1907) 519, 683; *C.-B.* **1908**, I, 412, 1331); J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **32**, 62; *C.-B.* **1908**, I, 673); Beck (I); M. Liebig d. J. (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1674). Auch Gesamtanalyse. A. P. West (*Philipp. J. Sci.* [A] **8**, (1913) 427; *C.-B.* **1914**, II, 508).

3. *Bleiperoxyd.* — Die unter 2. angegebenen Verff. — Jodometrisch (Erhitzen mit konz. HCl); nach Red. Titrieren mit $KMnO_4$. P. Ebell (*Repert. anal. Chem.* **6**, (1886) 41). — Reduzieren mit As_2O_3 in NaOH und Titrieren mit $KMnO_4$. C. Reichard (*Chem. Ztg.* **22**, 774; *C.-B.* **1898**, II, 943). — Oxydation von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ in Ggw. von HCl. H. Fleck (*Pharm. C.-H.* 22, (1881) 152; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 444); Edwards. — Jodometrisch, Behandlung mit $KBr + H_2SO_4$. V. Farsöe (*Z. anal. Chem.* **46**, 308; *C.-B.* **1907**, II, 742). — Best. eines Chloridgehalts. Chwala u. Colle (II, 242, Fußnote 1).

4. *Bleisulfide.* — Kochen von PbS mit $Fe_2(SO_4)_3$ und Titrieren des $FeSO_4$ mit $KMnO_4$. J. Hanus (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 111). O-haltige, „Black-Hypo“, Füllmittel und Vulkanisationsbeschleuniger in der Kautschukindustrie. Macfadden (*Analyst* **32**, 189; *C.-B.* **1907**, II, 185); F. Jacobsohn (*Chem. Ztg.* **32**, 984; *Gummi-Ztg.* 22, 1200; *C.-B.* **1908**, II, 1291).

5. *Bleisulfat.* — Mennicke (190; 287); C. Marie (*Compt. rend.* **130**, 1032; *Bull. soc. chim.* [3] 23, 563; *C.-B.* **1900**, I, 1038); J. A. Schaeffer (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 836; *C.-B.* **1913**, I, 1143). Im „sublimierten“ Bleiweiß. J. A. Schaeffer (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, 200; *C.-B.* **1914**, I, 1523 [II]).

6. *Bleithiosulfat.* — Best. neben $PbSO_3$. A. Gutmann (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 500).

7. *Bleichlorid.* — Mennicke. Titrieren von Pb in geschm. $PbCl_2$. R. Lorenz, G. v. Hevesy u. E. Wolff (*Z. physik. Chem.* **76**, (1911) 732).

8. *Bleiweiß.* — Mennicke; W. A. Davis u. C. A. Klein (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 848; *C.-B.* **1907**, II, 1271); Fribourg; Utz; Sacher. Analyse der mit Oel angeriebenen Farbe. R. Hefelmann (*Pharm. C.-H.* **35**, 314; *C.-B.* **1894**, II, 181). In Oelanstrichen. M. Ragg (*Farbenztg.* **18**, (1912) 578; *C.-B.* **1913**, I, 969). Best. von CaO. G. J. Hough (*J. Ind. Eng. Chem.* **11**, (1919) 767; *C.-B.* **1920**, II, 193). Best. von Kupfer. White. Best. der Essigsäure. G. W. Thompson (*J. Soc. Chem. Ind.* 24, 487; *C.-B.* **1905**, II, 356); L. Mc Master u. A. E. Goldstein (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 170).

9. *Bleizucker.* — Fällen von $PbSO_4$, Best. der überschüssigen H_2SO_4. R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 30). Best. der Essigsäure. H. Seward (*Chem. N.* **29**, 66; *J. B.* **1874**, 1009).

10. *Bleisalzlösungen.* — G. D. Elsdon (*Pharm. J.* [4] 35, 143; *C.-B.* **1912**, II, 956). Wertbest. von Bleiessig. Kubel (*Arch. Pharm.* **230**, (1892) 181).

11. *Bleichromat (Chromgelb).* — Best. des Pb durch Elektrolyse, MARIE, UTZ, J. MILBAUER u. J. ŠETLIK (*J. prakt. Chem.* [2] **99**, 85; *C.-B.* **1919**, IV, 253); volumetrisch. SACHER. Best. von $PbSO_4$, $PbCO_3$ und $PbCrO_4$, A. GIVEN (*J. Ind. Eng. Chem.* **7**, 324; *C.-B.* **1915**, II, 244); von $PbSO_4$, E. DUVILLIER (*Compt. rend.* **76**, 1352; *C.-B.* **1873**, 487), G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* **210**, (1873) 280); von $PbCrO_4$ nach Zers. mit KOH acidimetrisch. M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 235; *C.-B.* **1891**, II, 648). Best. des Cr mit $KMnO_4$, G. J. HOUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* **11**, (1919) 767; *C.-B.* **1920**, II, 693); jodometrisch. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 267; *C.-B.* **1920**, II, 27).

12. *Bleiarsenate.* — Bewertung als Insektenvertilgungsmittel. H. A. SCHOLZ u. P. J. WALDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 682); R. H. ROBINSON u. H. V. TARTAR (*J. Ind. Eng. Chem.* **7**, 499; *C.-B.* **1915**, II, 436). Best. von Arsen, E. B. HOLLAND (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 168; *C.-B.* **1911**, I, 1654); des l. As_2O_5. B. E. CURRY u. T. O. SMITH (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 198; *C.-B.* **1912**, I, 2071). Best. der in W. l. Verunreinigungen. R. C. GRIFFIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 650; *C.-B.* **1910**, I, 1054). In Weinen, Weinhefen und -kernen. P. CARLES u. L. BARTHE (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 413).

13. *Bleigläser.* — MARIE; A. LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**, (1904) 404; *C.-B.* **1905**, II, 926). [S. a. unter g)].

f) *Bestimmung in chemischen Fremderzeugnissen*:

1. *Schwefelsäure.* — J. LÖWENTHAL (*J. prakt. Chem.* **60**, 267; *J. B.* **1853**, 680); BOLLEY (*Ann.* **91**, 113; *J. prakt. Chem.* **63**, 255; *J. B.* **1854**, 738); WITTSTEIN (*Viertelj. prakt. Pharm.* **3**, 281; *J. B.* **1854**, 739).

2. *Pharmaceutische Präparate.* — G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, (1902) 465).

3. *Zinkoxyd.* — W. D. COLLINS u. W. F. CLARKE (*J. Ind. Eng. Chem.* **11**, (1919) 138); CH. H. LA WALL (*Am. J. Pharm.* **89**, (1917) 353; *C.-B.* **1920**, II, 355).

4. *Weinsäure* und *Weinstein.* — R. WARRINGTON (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 47; *C.-B.* **1893**, I, 711); L. u. J. GADAIS (*Ann. chim. anal.* **10**, 98; *C.-B.* **1905**, I, 1276); R. R. TATLOCK u. R. T. THOMSON (*Analyst* **33**, 173; *C.-B.* **1908**, II, 100); A. J. JONES (*Chem. Drugg.* **90**, 47; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 299).

5. *Citronensäure.* — WARRINGTON; TATLOCK u. THOMSON.

6. *Organische Salze.* — Komplizierte. M. RINDL u. H. SIMONIS (*Ber.* **41**, 838; *C.-B.* **1908**, I, 1490).

7. *Oele.* — Fette Oele. H. FRESENIUS u. A. SCHATTENFROH (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 388). Cassiaöl (kolorimetrisch). O. F. LUBATTI (*J. Soc. Chem. Ind.* **39**, 35; *C.-B.* **1920**, II, 766).

8. *Sikkative.* — R. HEFELMANN (*Z. öffentl. Chem.* **7**, 200; *C.-B.* **1901**, II, 232).

g) *Untersuchung von Gebrauchsgegenständen*:

1. *Glasuren.* — H. MASTERS (*Analyst* **44**, 164; *C.-B.* **1919**, IV, 496); L. PETRIK (*Sprechsaal* **47**, 1; *C.-B.* **1914**, I, 826); P. A. MEERBURG (*Chem. Weekbl.* **10**, 752; *C.-B.* **1913**, II, 1775); N. SCHOORL (*Z. anal. Chem.* **49**, 741; *C.-B.* **1910**, II, 1781); H. EISENLOHR (*Sprechsaal* **43**, 389, 577; *C.-B.* **1910**, II, 1573, 1574); H. PISTORIUS (*Sprechsaal* **43**, 576; *C.-B.* **1910**, II, 1573); V. TAFNER (*Sprechsaal* **43**, 654; *C.-B.* **1910**, II, 1958); K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **33**, 203; *C.-B.* **1910**, I, 578); J. M. BRÜCKMANN (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **9**, 1; *C.-B.* **1905**, I, 699); von Porzellanschalen, G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar.* **37**, 352, 476; *C.-B.* **1904**, II, 570, 852); von Glasuren und Schmelzfarben. W. FUNK (*Z. anal. Chem.* **49**, 137; *C.-B.* **1910**, I, 1551).

2. *Gläser.* — Best. des Fe und des Cu in Bleigläsern. AD. LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**, (1904) 404; *C.-B.* **1905**, II, 925). Best. des Pb in Gläsern. E. C. SULLIVAN u. W. L. TAYLOR (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 897; *C.-B.* **1915**, I, 856).

3. *Bierglasdeckel.* — A. HEFFTER u. FR. SACHS (*Viertelj. ger. Med.* **42**, 326; *C.-B.* **1911**, II, 1544).

4. *Verzinnte Gebrauchsgegenstände.* — S. a. unter d, 3. [S. 175]. — FR. KNÖPFLE (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **17**, 670; *C.-B.* **1909**, II, 475). Im Lot und in der Verzinnung von Konservenbüchsen. v. DELLA CROSE (*Ann. chim. anal.* **14**, 245; *C.-B.* **1909**, II, 864).

5. *Gummiwaren.* — J. Boer (*Ap. Ztg.* 22, (1907) 1105; *C.-B.* **1908**, I, 417); elektrol., E. D. Donaldson (*India Rubber J.* 57, 1100; *C.-B.* **1919**, IV, 671; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 547); $PbSO_4$, A. Dubosc (*Caoutchouc et Guttapercha* 16, 9856; *C.-B.* **1919**, IV, 785); sublimiertes Bleiweiß, J. A. Schaeffer (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 836; *C.-B.* **1913**, I, 1143); neben viel Antimon. W. Schmitz (*Gummi-Ztg.* 28, (1913) 453; *C.-B.* **1914**, I, 496).

h) *Untersuchung von Getränken und Nahrungsmitteln:*

1. *Wasser.* — Kolorimetrisch [vgl. S. 170]: R. Meldrun (*Chem. N.* **117**, 49; *C.-B.* **1919**, IV, 6); (Trink- und Mineralwasser) C. Reese u. J. Drost (*Gesundheitsing.* 37, 129; *Z. angew. Chem.* 27, 307; *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 28, 427; *C.-B.* **1914**, I, 1304; II, 82; **1915**, I, 65); M. Siegfried u. W. Pozzi (*Biochem. Z.* 61, 149; *C.-B.* **1914**, I, 1899); L. W. Winkler (*Z. angew. Chem.* 26, 38; *C.-B.* **1913**, I, 843); (natürliche und Abwässer) W. Autenrieth u. A. Funk (*Z. anal. Chem.* 52, 137; *C.-B.* **1913**, I, 1136); H. Klut (*J. Gasbel.* 54, 409; *C.-B.* **1911**, II, 43); K. Scheringa (*Pharm. Weekbl.* 46, 15; 47, (1910) 1212; *C.-B.* **1909**, I, 577; **1911**, I, 97); G. Pinchbeck (*Pharm. J.* [4] 29, 663; *C.-B.* **1910**, I, 199); H. W. Wondstra (*Chem. Weekbl.* 5, 185; *Z. anorg. Chem.* 50, 168; *C.-B.* **1908**, I, 1730; II, 199); C. Guldensteeden-Egeling (*Pharm. Weekbl.* 44, 338; *C.-B.* **1907**, I, 1600); M. R. Moffat u. H. S. Spiro (*Chem. Ztg.* 31, 639; *C.-B.* **1907**, II, 483); (Uebersicht) H. Klut (*Pharm. Z.* 51, 534; *C.-B.* **1906**, II, 713); B. Kühn (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 23, 389; *C.-B.* **1906**, I, 1563); (Abänderung) H. Pick (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 48, 155; *C.-B.* **1914**, II, 1366); Bellocq (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 56; *C.-B.* **1901**, I, 421); (kolorimetrisch und als $PbSO_4$) A. Liebrich (*Chem. Ztg.* 22, 225; *C.-B.* **1898**, I, 1151); (kolorimetrisch mit H_2S nach Fällen mit Na_2HPO_4). J. C. Berntrop (*Chem. Ztg.* 20, 1020; *C.-B.* **1897**, I, 263); H. W. Betlink (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 303; *C.-B.* **1896**, II, 930). Gewichtsanalytisch als PbS und $PbSO_4$. U. Antony u. T. Benelli (*Gazz. chim. ital.* 26, I, 218; II, 194; *C.-B.* **1896**, I, 1175; II, 929); Beanspruchung der Priorität, L. L. de Koninck (*Monit. scient.* [4] 10, II, 721; *C.-B.* **1896**, II, 930); S. Harvey (*Analyst* 15, 68; *C.-B.* **1890**, I, 836); Ed. R. Budden u. H. Harden (*Analyst* 19, 169; *C.-B.* **1894**, II, 625); H. Hager (*Pharm. Z.* 33, 372; *C.-B.* **1888**, 1043); L. Liebermann (*Pharm. C.-H.* 29, 10; *C.-B.* **1888**, 304); S. Kiticsan u. L. Liebermann (*Revue intern. falsif.* 1, 51; *Chem. Ztg.* 11, (1887) II, 314; *C.-B.* **1888**, 198); Mayençon u. Bergeret (*Compt. rend.* 78, 484; *C.-B.* **1874**, 235); (1:1000000) P. Muir (*Chem. N.* 33, (1876) 11).

2. *Mineralwässer.* — F. L. Teed (*Analyst* 17, 142; *C.-B.* **1892**, II, 556); G. Bischof (*Z. anal. Chem.* 18, 73; *C.-B.* **1879**, 183); Ed. R. Budden (*Analyst* 19, 169; *C.-B.* **1894**, II, 625); C. Reese u. J. Drost (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 28, (1914) 427; *C.-B.* **1915**, I, 65).

3. *Limonaden.* — Teed.

4. *Wein.* — A. Hubert u. F. Alba (*Monit. scient.* [4] 20, II, 799; *C.-B.* **1906**, II, 1873; *Ann. chim. anal.* 12, 230; *C.-B.* **1907**, II, 483); H. Hager (*Pharm. C.-H.* 18, 209; *C.-B.* **1877**, 535); Meillère. In den Trauben, den Trestern, im Wein und in der Hefe. F. Muttelet u. F. Touplain (*Ann. Fals.* 5, (1912) 9; 9, (1916) 298; *C.-B.* **1912**, I, 938; **1917**, I, 533); P. Carles u. L. Barthe (*Bull. soc. chim.* [4] 11, 413; *C.-B.* **1912**, I, 2054); G. Sonntag (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 49, (1914) 502).

5. *Bier.* — A. Heffter u. Fr. Sachs (*Viertelj. ger. Med.* 42, 326; *C.-B.* **1911**, II, 1544); A. W. Knapp (*J. Soc. Chem. Ind.* 30, 165; *C.-B.* **1911**, I, 1444).

6. *Nahrungsmittel.* — G. Meillère (*J. Pharm. Chim.* [6] 16, (1902) 465; *C.-B.* **1903**, I, 200; *Ann. chim. anal.* 20, (1916) 73; *C.-B.* **1917**, I, 533); L. Medicus mit Chr. Mebold (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 690); B. W. J. Warren (*Analyst* 44, 199; *C.-B.* **1919**, IV, 677). — Konserven. P. Carles (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 184; *C.-B.* **1898**, I, 798). — Rübenzucker, G. Kassner (*Pharm. C.-H.* 38, 731; *C.-B.* **1897**, II, 1160); und Füllmassen. A. Kollrepp (*N. Z. Rübenz.* 38, 126; *C.-B.* **1897**, II, 1160). In den Klärungsfll. der Melasse. H. Pellet (*Ann. chim. anal.* 18, (1913) 475; *C.-B.* **1914**, I, 428). Im Pflaumenmus. M. Klostermann u. K. Scholta (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 33, (1917) 304). Im Mehl. K. Scheringa (*Pharm. Weekbl.* 48, (1911) 1317; *C.-B.* **1912**, I, 442).

i) *Physiologische Untersuchungen:*

1. *Menschliche Organe.* — Eingeweide, Muskeln, Knochen. Meillère; E. Erlenmeyer (*Biochem. Z.* 56, (1913) 330; *C.-B.* **1914**, I, 75); A. Friedmann (*Z. physiol. Chem.* 92, 46; *C.-B.* **1914**, II, 734). Bei Bleiencephalopathie. F. Pancier (*Bull. sci. pharmacol.* 20, 261; *C.-B.* **1913**, II, 309).

2. *Harn.* — E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **14**, 291; *C.-B.* **1880**, 826); P. Weinhart (*Pharm. C.-H.* **37**, 759; *C.-B.* **1897**, I, 129); L. K. Frankel (*Chem. N.* **68**, 5; *C.-B.* **1893**, II, 294); Meillère (*a. a. O.*; *J. Pharm. Chim.* [7] **10**, (1914) 225; *C.-B.* **1915**, I, 636). In Harn, Fäces und Geweben. W. Denis u. A. S. Minot (*J. Biol. Chem.* **38**, 449; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 698). Im Urin (elektrol.). G. Diesselhorst (*Berl. klin. Wchschr.* **45**, (1908) 1405).

Blei und Wasserstoff.

Bleihydrid. — Ueber die Okklusion von H durch Pb s. S. 78; über den aus der Stellung des Pb im periodischen System zu ziehenden Schluß auf die Existenz von gasförmigem Bleihydrid: F. Paneth (*Ber.* **53**, (1920) 1710). — An der negativen Akkumulator-Elektrode bildet sich beim Laden eine dem Palladiumwasserstoff entsprechende Verb. P. Schoop (*Wied. Ann. Beibl.* **14**, 301; *J. B.* **1890**, 325). — Aus der hypothetischen Verb. Pb_2H_2 besteht die geladene negative wirksame M. der Bleiakkumulatoren. S. Drzewiecki (*Bull. soc. intern. Electric.* **6**, 414; *Lum. él.* **35**, (1890) 290). — Entsprechend $PbMg_2$ ist eine noch unbekannte Verb. PbH_4 anzunehmen. N. S. Kurnakow u. N. J. Stepanow (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 191). — Konnte bisher aus Pb-Mg durch verd. HCl in noch nachweisbarer kleiner Menge nur erhalten werden, wenn das Pb radioaktiv ist. Doch wird sehr wahrscheinlich auch gewöhnliches Pb die Verb. liefern, wenn die günstigste Darst.-Art der Legierung ermittelt ist. Die B. konnte bei Gleichstrom-Elektrolyse mit Pb-Kathode, bei el. Zerstäubung von Pb in H durch Induktionsfunken oder Bogen und bei kolloidchem. Dispersions-Methh. nicht nachgewiesen werden. — Bei der Gleichstromelektrolyse, die durch zerstäubend wirkende und aus W. H (nur dieser H ist wohl bei der B. der Verb. beteiligt) frei machende el. Funken unterbrochen wird. Man führt in einen mit einem Anodenzylinder (Anode Pt-Draht) verbundenen Glaszylinder von unten als Kathode einen 3 mm starken Bleistab, der in 6 cm Länge durch PbO-Glycerin-Kitt in einem 7 mm weiten Hartglasrohr gehalten wird, bis 2.5 cm vom obern Ende des Kathodenraums ein, füllt den App. bis fast zum obern Ende der Kathode mit 0.2 n. H_2SO_4 von 60°, bringt ihn in W. von 40°, verdrängt die Luft durch H, N oder CO_2 (diese Gase dienen zum Hinausführen des Bleihydrids aus dem B.-App.), legt an die Elektroden eine Spannung von mindestens 220 Volt, schließt den Strom durch Aufwärtsdrücken der H_2SO_4 im Kathodenraum mittels eines im Anodenschenkel langsam gesenkten Glasstempels und läßt die Stromstärke nicht über 5 Amp. steigen. Ausbeute hundertstel mg. Durch die starke Gasentw. wird der Strom unterbrochen, im gleichen Augenblick aber infolge Aufhörens der Gasentw. wieder geschlossen. An der Kathode treten fast weiße (bei Pb-Gips-Elektroden blauviolette) Funken auf. Zerstäubtes Pb läßt sich durch ein dichtes Wattefilter zurückhalten. Das Hydrid bildende Pb stammt überwiegend aus dem PbO-Kitt, sodaß die Ausbeute bei Ersatz des Pb-Stabs durch einen Al-Draht nicht merklich schlechter wird. Nach 1 bis 2 Min. langem Funken ist die Oberfläche des PbO-Kitts gewöhnlich zu Pb reduziert. Die Elektrode liefert dann eine ebenso schlechte Ausbeute wie ein mit Gips eingekitteter Bleistab. Als Elektrolyt ist auch 0.2 n. KOH (weniger empfehlenswert) oder wss. H_3PO_4 brauchbar. Die Bleikitt-Elektrode kann auch Anode sein. Nimmt man in diesem Falle als Elektrolyt 2 n. H_2SO_4, so leidet die Ausbeute nicht wesentlich. — Gas. Durch fl. Luft kondensierbar. Wird dabei zers., wenn ihm von der Darst. (unter Benutzung mit Gips eingekitteter Elektroden) her SO_2 beigemengt ist. Erhitzen in der Marsh'schen Röhre gibt einen Bleispiegel. [Ueber seine Eigenschaften s. im Nachtrage zu S. 56.] Wird auch langsam durch Watte, viel vollständiger durch Kondensator-Entladungen einer Influenzmaschine zers. F. Paneth u. O. Nörring (*Ber.* **53**, (1920) 1695).

Blei und Sauerstoff.

Uebersicht: I. Pb_2O, S. 181. — II. PbO. A. Wasserfrei, S. 182. — B. Wasserhaltig, S. 198. — III. Blei (2) (4)-Oxyde, S. 203. — IV. PbO_2, S. 213. — V. Höchste Oxyde, S. 238.

I. Pb_2O. Bleisuboxyd. A. *Wasserfrei.* — 1. Die graue Haut, mit der sich an der Luft nicht bis zum Schm. erhitztes Pb überzieht, ist Pb_2O. BERZELIUS. Bleischwamm, der wenig gepreßt und mit einem öligem Tuch abgewischt ist [s. unter $PbSO_4$], wird nach 10 Min. sehr heiß und zerreiblich. Die M. gibt an Hg nichts ab und zerfällt beim Erhitzen im Glasrohr in Pb und PbO. BOLLEY (*Dingl.* **116**, (1850) 358). Bei der Oxydation von Pb in reinem O verläuft die aus den Zeiten und Geww. erhaltene Kurve regelmäßig ohne einen auf die B. von Pb_2O hindeutenden Knick. F. J. BRISLEE (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 286; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 154). — 2. PbO, das aus PbO_2 durch H bei 194° abgeschieden ist, wandelt sich in H bei 211° in graugrünes Pb_2O um. F. GLASER (*Z. anorg. Chem.* **36**, 1; *C.-B.* **1903**, II, 482). PbO, das aus PbO_2 durch trocknen H sich bei 150° zu bilden anfängt, beginnt bei 190° in graubraunes Pb_2O überzugehen, das wesentlich schneller bei 240° entsteht. Mennige wird bei 250° ohne Zwischen-B. von PbO zu kastanienbraunem Pb_2O reduziert. P. SABATIER u. L. ESPIL (*Compt. rend.* **159**, (1914) 137). Das Verf. ist zu sehr an eine besondere Temp. für jede Probe gebunden, als daß es für die Darst. von Wert wäre. Aus PbO, das durch Zers. von PbC_2O_4 im Luftstrom gewonnen war, konnte unter 220° keine Spur Pb_2O erhalten werden. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 30 [I]). Technisch aus PbO bei 250° bis 300° in H-reicher Atm. G. BISCHOF (*D. R.-P.* 107625, 29. 11. 1898). Reines Pb_2O entsteht nicht. A. SALMONY (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 955). Beim Erhitzen von PbO in umlaufendem CO auf 300° zeigt die Kurve mit den Zeitabschnitten als Abszissen und den dabei erhaltenen Geww. als Ordinaten in der Nähe des Punktes, der der Zus. des Pb_2O entspricht, einen deutlichen Knick. BRISLEE. — 3. Bleioxalat wird unter Luftabschluß vorsichtig, DULONG (*Schw.* **17**, (1816) 229), bis zum Schmp. des Pb, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 264; *J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 162), bis auf 300° erhitzt, so lange sich Gas entwickelt, worauf man vollständig erkalten läßt. Enthält weder Pb noch PbO. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **79**, (1841) 108; *J. prakt. Chem.* **25**. (1842) 486). So entsteht, nur bei zu starker Hitze, PELOUZE, ein grauschwarzes Pulver mit höchstens 1% O, das ein Gemenge von Pb und gelbem PbO, WINKELBLECH (*Ann.* **21**, (1837) 21; *J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 221), oder vielleicht von Pb und Pb_2O ist. TANATAR. Bleioxalat wird in einer Verbrennungsröhre bei möglichst niedriger und gleichmäßiger Temp. erhitzt unter fortwährendem Durchleiten eines schnellen Stromes von trockenem CO_2, bis bei dessen Abstellen sich kein Gas mehr entwickelt. J. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 305). Das bei der Zers. gebildete CO muß durch CO_2 fortgeführt und die Temp. darf nicht über 300° gesteigert werden. R. W. E. MC IVOR (*Chem. N.* **86**, (1902) 192). Von CO_2 werden beträchtliche Spuren hartnäckig zurückgehalten, vielleicht als Subcarbonat. Im N-Strom dauert die Zers. übermäßig lange (beinahe eine Woche bei 300°). Man erhitzt PbC_2O_4 im Gemisch mit der vierfachen Menge SiO_2 ohne Gasstrom unter Absaugen der Zers.-Gase bei höchstens 5 cm Gesamtdruck auf 270° bis 275° und zuletzt, wenn der Druck beinahe Null geworden ist, auf 335°. DENHAM (I). — 4. Durch Phenylhydrazin aus Pb_3O_4 beim Erwärmen, aus PbO_2 unter 17° als Schwamm. E. PUXEDDU (*Gazz. chim. ital.* **46**, (1916), I, 75).

Grauschwarzes [schwarzes, bald matteres, bald samtartig glänzendes, PELOUZE] Pulver, das sich an trockener Luft nicht verändert. MC IVOR. Graubraun bzw. kastanienbraun. SABATIER u. ESPIL. Das graugrüne Pulver, das bei der Darst. in höherer Temp. entsteht, ist ein Zers.-Prod. D_{18}. 8.3475, 8.3404, 8.342, des graugrünen Pulvers 9.97309 bis 9.979. TANATAR. — Wird in der Leere bei 375° nicht zers.; wird aber heller und weniger reaktionsfähig. DENHAM (I).

Erhitzen unter Luftabschluß zur dunklen Glut zers. in ein grünlichgelbes Gemenge von Pb und gelbem PbO; Erhitzen an der Luft oxydiert unter Entzündung und Verglimmen zu PbO. BOUSSINGAULT; PELOUZE. — H (trocken) reduziert sehr langsam bei 250°, schnell bei 300° zu Metall. SABATIER u. ESPIL. W. löst und zers. nicht. TANATAR. Das mit W. befeuchtete nimmt aus der Luft schnell und unter Erwärmung O auf unter B. von weißem $Pb(OH)_2$. BOUSSINGAULT; PELOUZE. — Säuren und wss. Alkalihydroxyde [10%ige k. NaOH, TANATAR] zers. sofort in PbO und fein verteiltes Pb, BOUSSINGAULT, PELOUZE, TANATAR, das sich, besonders beim Erwärmen, zu einem Klumpen zusammenballt. TANATAR. 430 g grauschwarzes Pulver (1 Mol. Pb_2O) entwickeln mit Essigsäure im Mittel 10.048 cal., sodaß bei der Zers. des Pb_2O in Pb und PbO 5.452 cal. verbraucht werden, während das graugrüne Pulver 15.530 bis 15.130 cal., d. h. ebenso viel wie 1 Mol. PbO, liefert. TANATAR. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. wirkt in der Kälte wie Säuren; löst in der Hitze vollständig zu basischem Bleinitrit. PELOUZE. — Aethylchlorid führt bei 311° in PbCl, Aethylbromid bei 261° in PbBr, H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **113**, (1918) 249), Methyljodid bei 250° bis 262° in PbJ über. DENHAM (I). — Gef. 96.16, 95.93, 95.99, 96.04, 95.74, 95.86, 96.16, 96.19, 96.01; ferner im Mittel 95.94 aus 95.87, 96.16, 95.74, 96.04, 95.70, 96.16% Pb (ber. 96.28). DENHAM (I).

B. *Wasserhaltig.* PbOH. — Aus der Legierung von 85% Pb mit 15% Mg in kurzer Zeit an feuchter Luft unter Vol.-Vermehrung. — Schwarzes Pulver. Bei weiterm Verweilen an feuchter Luft, schnell beim Zufügen von W., entsteht unter H-Entw. $Pb(OH)_2$. CO_2-haltiges W. bildet Bleiweiß. E. A. ASHCROFT (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 224). — B. auf Pb durch W. s. S. 100. Vgl. aber unter PbO.

II. PbO. Blei(2)-oxyd. Bleioxyd (schlechthin), **Plumbooxyd.** A. *Wasserfrei.* — *Gelbes Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot.* — a) *Vorkommen.* — Natürlich zu Zomelahuacan in Veracruz, NÖGGERATH (*Z. d. Geol. Ges.* **6**, 675; *J. B.* **1855**, 916), PUGH (*Ann.* **100**, 128; *J. B.* **1856**, 838); auch am Popocatepetl in Mexico und auf der Grube der Argentiera della Nurra bei Portotorres auf Sardinien. Scheint sich hier teils aus Bleiglanz, teils aus Bournonit gebildet zu haben. A. PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904), II, 34; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 56). Frühere Angaben über die natürliche Bleiglätte sind nach NÖGGERATH mehr oder weniger unsicher. — Als Hüttenprod. wurde Bleiglätte beobachtet von MITSCHERLICH (*Pogg.* **49**, (1840) 403; *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 451), MARX (*J. prakt. Chem.* **3**, (1834) 217), SANDBERGER (*Jahrb. nassau. Ver. Naturk.* **1851**, 131; *J. B.* **1851**, 751), GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* **28**, 282; *J. B.* **1858**, 186). — Trat im Gemenge mit wenig Pb_3O_4 (oder Pb_2O_3) als rote M. an Pb auf, das auf Beton (mit Koksgrus angemacht) gelagert war. J. S. S. BRAME (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 40; *C.-B.* **1919**, II, 499).

b) *Bildung und Darstellung.* — Bildungswärme: Pb,O = 50.3 Kal., J. THOMSON (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, 85; *C.-B.* **1875**, 578); 50.8, DÉLEPINE u. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **129**, (1899) 600; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 945), C. MATIGNON (*Monit. scient.* [4] **14**, (1900), I, 353), BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 191); 52.9, ber. aus der Bildungswärme des $PbCl_2$. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199).

b[1]) *Bildung und Darstellung im Kleinen.* α) *Amorph.* — 1. An der Luft bis zum Verdampfen erhitztes Pb verbrennt mit weißem Licht zu PbO: *Bleiblumen, Flores Plumbi.* Das aus fein kristallinischem PbO bei gelinder Wärme durch H zu zarten Metallflittern reduzierte Pb, das sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft nicht verändert, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt unter schwachem Glühen zu PbO. WINKELBLECH. An der Luft geschm. Pb überzieht sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in *Bleiasche,* ein gelbgraues pulvriges Gemenge von Pb und PbO, das bei längerem Erhitzen an der Luft vollständig in PbO übergeht. Ein technisches Prod., das durch heftiges Rühren von geschm. Pb in einem Luftstrom entsteht, ist braun bis gelb und kann 4 bis 7% Metall enthalten. C. A. KLEIN (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* **2**, No. 8, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 471). — 2. Bei

gewöhnlicher Temp. behält das Pb an trockner Luft seinen Glanz; an feuchter wird es matt, mit zunächst gelbbrauner, dann blauer und grauer Färbung. v. BONSNORFF (*Pogg.* **41**, (1837) 305). Pb bildet mit sehr O-reichem W. ein grünlichgelbes Pulver von PbO. Man füllt einen starkwandigen ausgedämpften Rundkolben mit Bleispänen und mit W. vom Leitvermögen 1.2×10^{-6}, leitet CO_2-freien O bis zur Sättigung des W. ein, schüttelt anhaltend heftig und wiederholt das Einleiten von O von Zeit zu Zeit. Der zunächst braune Ueberzug löst sich beim Schütteln als sandiges grünlichgelbes Pulver ab. Enthält wenig $PbCO_3$. Mit O-ärmerem W. entstehen Hydroxyde. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **26**, (1907) 393). — 3. Man elektrolysiert verd. H_2SO_4 mit höchstens 2 Volt, POLLAK (*D. R.-P.* 97821 (1897)), verd. H_2SO_4, D. 1.0212, unter Zusatz von Oxalsäure, Glukose u. a., L. LEJEUNE (*D. R.-P.* 150620 (1902); *C.-B. Accumul.* **5**, (1904) 100); 1 ‰ige Alkali- oder Erdalkalihydroxydlsg. nicht zu lange, C. LUCKOW jr. (*Engl. P.* 24960 (1899); *C.-B. Accumul.* **2**, (1901) 65); 20 %ige Na_2HPO_4-Lsg. mit weniger als 2.6 Volt 24 bis 36 Stdn. bei 80° mit Pb-Anode. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 356). s. a. S. 131. — 4. Aus Pb und Wasserdampf bei Weißglut. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 363). Bei Rotglut wird das W. nicht zers. BONSDORFF. — 5. Aus Pb, das in Zement lagert, bei Zutritt von Feuchtigkeit. [Vgl. S. 106.] KOHLMEYER (*Chem. Ztg.* **36**, 993; *C.-B.* **1912**, II, 1498). — 6. Pb wird von Kohlenwasserstoffen bei kapillarer Verstöpselung ziemlich schnell oxydiert: Bleispäne von etwa 1 mm Dicke gehen in 8 Wochen unter Petroleum gänzlich in gelbes PbO über. Dieses löst sich in Petroleum, färbt es schön gelb und setzt an der Glaswand kleine gelbe Kugeln ab. J. SCHIEL (*Ber.* **12**, (1879) 507). — 7. Bleihydroxyd zerfällt durch stärkere Glühhitze in geschm. gelbes PbO und in [2.4%, DUMAS] O. [Aeltere Angabe.] Aus Hydroxyd bei 130° in der Leere. Man kocht die Lsg. von zweimal umkrist. $Pb(NO_3)_2$ in h. W. mit etwas Schwammblei und $PbCl_2$ 30 Min., filtriert, fällt mit HCl, dekantiert, wäscht gut, laugt fünfmal mit konz. Na_2CO_3-Lsg., saugt kräftig ab, löst den Rückstand in Essigsäure, versetzt mit etwas $LiC_2H_3O_2$, fällt mit KOH, wäscht bis zum Verschwinden des Li-Spektrums, trocknet bei 130° in der Leere, zerreibt, trocknet wieder und wiederholt dies, bis kein W. mehr abgegeben wird. Mit wenig $PbCO_3$ verunreinigtes gleichförmiges hellgelbes Pulver aus großen glänzenden Körnern. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 513). Bleihydroxyd wird in schm. NaOH eingetragen und der Nd. mit W. gewaschen. CALVERT (*Compt. rend.* **16**, (1843) 1361). — 8. KOH-Lsg. von D. 1.48 wird mit $Pb(OH)_2$ gesättigt. CALVERT. — 9. Aus PbJ_2 durch NO_2 rein. V. THOMAS (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1349). — 10. Aus Pb_3O_4 [s. a. bei diesem] bei 530° bis 580°. T. CARNELLI u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, 59; *J. B.* **1888**, 458); bei 521° bis 580° unter Evakuieren. Unter 521° ist die Zers. unvollständig. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 79). — 11. Aus PbO_2 [s. a. bei diesem] bei 800° bis 820°. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* **4**, (1907) 648). Wird eine dünne Schicht PbO_2 in eine flache Porzellanschale gebracht und diese auf einen Dreifuß mit einen Bunsenbrenner erhitzt, so bedeckt sich nach einigen Minuten der heißeste Teil der Schale mit gelben PbO; der Teil, der sich unmittelbar über dem Dreifuß befindet, mit rotem Pb_3O_4, während in den kälteren inneren Teilen der Schale das braune PbO_2 unverändert bleibt. J. E. MACKENZIE (*Chem. N.* **99**, 146; *C.-B.* **1909**, I, 1381). — 12. Aus $Pb(NO_3)_2$: Reines $Pb(NO_3)_2$ dissoziiert bei 357° vollständig in PbO und Stickstoffoxyde. H. C. COOPER, L. I. SHAW u. N. E. LOOMIS (*Ber.* **42**, 3991; *C.-B.* **1909**, II, 1914). Krist. $Pb(NO_3)_2$ wird in einem mit einem Brei von basischem Bleinitrat ausgestrichenen Platintiegel gelinde geglüht. BERZELIUS. — 13. Wird eine Mischung von trockenem und reinem CO und trockenem CO_2 durch Kalkmilch geleitet, die in einem Pb-Gefäß enthalten ist, so scheidet sich an der Metallfläche ein Ueberzug von

rotem PbO ab, wahrscheinlich infolge Reduktion von $PbCO_3$ durch CO. G. GORE (*Chem. N.* 48, 295; *C.-B.* 1884, 373). — 14. Aus reinem Bleiweiß durch Glühen. [Aeltere Angabe.] — 15. Aus dreibasischem Acetat. Das normale wird wenig zers. J. RIBAN (*Compt. rend.* 93, (1881) 1141; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 158). — 16. PbC_2O_4 wird bei Luftzutritt geglüht. [Aeltere Angabe.] — 17. Bleinitratoxalat, das aus 15%ig. Bleinitratlsg. durch gesättigte 3% HNO_3 enthaltende Oxalsäurelsg. gefällt ist, wird nach dem Trocknen unter Dunkelrotglut geglüht, ein Viertel der M. mit HNO_3 durchfeuchtet, mit dem Rest gemischt und die ganze M. nochmals geglüht. Sehr fein und rein; besonders zum Aufschließen von Silikaten geeignet. A. LECLÈRE (*Compt. rend.* 125, (1897) 893).

β) Kristallinisch. — 1. Durch Zusammenbringen von Pb mit W. und Luft auf dem Boden eines mit W. gefüllten Bleigefäßes bilden sich zuerst weiße Flocken von wasserhaltigem $Pb(HCO_3)_2$, dann glänzende graue Kristalle von PbO, teils schuppig, dem Glimmer ähnlich, teils in Rhombendodekaedern mit Würfelflächen. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig und orange, ohne an Glanz und an Gew. zu verlieren. YORKE (*Phil. Mag.* [3] 5, (1834) 280). — 2. Auf mit Kupferdraht umwundenem Pb in einer Lsg. von SiO_2 oder Al_2O_3 in KOH oder NaOH in grünlichen durchsichtigen Kristallen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7). — 3. Durch ruhiges Abkühlen von geschm. PbO. [S. a. im Abschnitt b[2]) und c[1]).] Die schneller abgekühlte Bleiglätte gesteht zu einer aus Kristallschuppen bestehenden M., während der auf dem Treibherde bleibende Teil zuweilen kristallisiert. Bleiweiß, das auf Cu-Blech oder einer anderen nicht reduzierenden Unterlage durch die Lötrohrspitze geschm. wird, krist. beim Erkalten schuppig, doch schießen meist aus dem Innern Kristalle hervor, die in der Hitze hyazinrot, dann schwefelgelb und durchscheinend, nach völligem Erkalten undurchsichtig und matt sind. Dieses Umschmelzen und Kristallisieren läßt sich oft wiederholen. MARX (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 217). — 4. Schm. von PbO mit KOH. Wird 1 Teil PbO mit 4 bis 5 T. KOH im Silbertiegel bei anfangender Glut kürzere Zeit geschm. und die Schmelze mit W. ausgezogen, so bleibt PbO in Würfeln und quadratischen Tafeln zurück. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, (1832) 510). So entsteht rotes PbO neben PbO_2. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 86). Durch Schmelzen mit NaOH wird amorphes Oxyd erhalten [s. S. 183]. — 5. Durch Behandlung von PbO oder Hydroxyd mit wss. KOH oder NaOH. Aus der h. gesättigten und den Winter hindurch in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassenen Lsg. des PbO in wss. NaOH krist. PbO in weißen durchscheinenden Rhombendodekaedern, HOUTON-LABILLARDIÈRE (*J. Pharm.* 3, (1817) 335), in Rhombenoktaedern mit denselben Winkeln wie die beim Schm. erhaltenen Kristalle. MITSCHERLICH. Mit PbO gesättigte sd. konz. KOH gibt beim Erkalten gelbe, denen der Bleiglätte ähnliche Schuppen. Ist die Lsg. weniger mit PbO gesättigt, oder hat sie den Ueberschuß daran in Schuppen abgesetzt, so entstehen erst nach völligem Abkühlen rote Schuppen, die in verd. Essigsäure völlig l., also frei von Mennige sind. Werden die roten Schuppen erhitzt, so färben sie sich beim Erkalten gelb. Daher gibt es auch manche rote Glätte, die völlig frei von Mennige und Cu_2O ist. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* 19, (1840) 451). Bei Ggw. höherer Oxyde (z. B. in Laugen, die aus Bleiglanz oder basischem Bleisulfat erhalten sind) werden diese durch Schwammblei red. A. G. FELL (*D. R.-P.* 123222, 30. 8. 1900; *C.-B.* 1901, II, 795). Mit $Pb(OH)_2$ gesättigte sd. wss. NaOH von 40° bis 41° Bé gibt beim Erkalten rosenrote Würfel von PbO. Sie liefern ein pomeranzengelbes Pulver, das dem der Bleiglätte ähnlich ist; werden bei ungefähr 400° schwarz, nehmen an Vol. zu, verknistern unter Verlust von 0,1% W. und färben sich unter Beibehaltung ihrer Gestalt bei dunklem Glühen schwefelgelb. Im noch roten Zustande lösen sie sich schwer in verd. oder konz. HNO_3. CALVERT. Kocht man $Pb(OH)_2$ mit weniger wss. Alkalihydroxyd, als zur Lsg. nötig ist, so verwandelt sich der ungel. bleibende Teil in Kristalle von PbO. Die Lsg. gibt beim Abdampfen andere, die sich von jenen durch leichtere Löslichkeit in, selbst verd., Alkalihydroxyden unterscheiden. FRÉMY (*J. Pharm. Chim.* [3] 3, (1843) 30). Durch Kochen von $3PbO,H_2O$ mit gesättigter KOH-Lsg. bilden sich tief rosa gefärbte Würfel

von D°. 9.3757; mit sd. Lsgg. von KOH bei 13 g K_2O auf 100 g W. grünlichgelbe voluminöse leichte Blättchen von D°. 9.1699, bei 23 g schwefelgelbe Kristalle von D°. 9.2089, bei 30 g kleine kompakte bräunlichgelbe Nadeln von D°. 9.8835. Bei mehrtägiger Einw. von KOH, deren Konz. allmählich auf 40 % gebracht wird, entstehen bei 15° sich fettig anfühlende große glänzende Lamellen, die grünlichgraue blätterige harte kompakte MM. von D°. 9.5605 bilden. Gießt man 40 %ig. KOH plötzlich auf $3PbO,H_2O$, so bilden sich hell gelblichgraue, dünnere und viel kleinere Blättchen von D°. 9.3399. Die durch Erhitzen von überschüssigem Bleihydroxyd bis zu seiner vollständigen Entwässerung mit 18.5 %ig. KOH erhaltene Lsg. liefert beim Abkühlen fast schwarze grüne lange glänzende Nadeln von D°. 9.4223, die aus kleinen Kristallen zusammengesetzt sind. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Konz. in der Leere gelblichgrüne Blättchen ab, die den erwähnten von D°. 9.3399 ähneln. Wird die 18.5 %ige KOH weniger hoch erhitzt, sodaß sie sich mit Pb sättigt, ohne daß der Ueberschuß an $3PbO,H_2O$ vollständig zers. wird, so erscheinen nach einigen Kristallen des Hydrats honiggelbe, um einen Punkt angeordnete durchscheinende, lichtempfindliche Nadeln. A. Ditte (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1311; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 127). — 6. Aus Pb_3HNO_6 durch Erhitzen bis auf 170° und Schütteln des entstandenen $Pb_6N_2O_{11}$ im Stöpselzylinder mit wss. NaOH (1:10 bis 20) entsteht rotes PbO. A. Geuther (*Ann.* **219**, (1883) 60). — 7. Aus Bleisalz und überschüssigem NH_3, Alkali- oder Erdalkalihydroxyd durch Licht oder Wärme: Man kocht $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit 40 bis 50 %ig. NaOH in großem Ueberschuß. Lebhaft rote, dann rotbraune Blättchen. Reinders u. Hamburger (80). Bleizuckerlsg. im Gemisch mit überschüss. NH_3 gibt im Sonnenlicht nach einigen Tagen olivengrüne sehr harte Kristalle. Tünnermann (*Kastn. Arch.* **19**, (1830) 339). Man übersättigt Bleizuckerlsg. mit so viel NH_3, daß sich der Nd. wieder löst, filtriert vom etwa entstandenen $PbCO_3$ ab und läßt auf das Filtrat in einer verschlossenen Flasche das Sonnenlicht wirken. Nach einigen Stunden entstehen durchsichtige Kristalle, die anfangs farblos, dann gelblich und gelbgrau sind. Ihr Pulver ist weiß, wird aber bei längerem Reiben dunkelbraunrot. Behrens (*J. Pharm. Chim.* [3] **4**, (1843) 18). Aus 4 Vol. bei 30° gesättigte Bleizuckerlsg., die mit 100 Vol. sd. W. und dann mit 45 Vol. wss. NH_3 gemischt ist, setzen sich in ½ Min. viele gelbweiße, sehr zarte, silberglänzende, zu Büscheln vereinigte rhomboidale Blättchen ab. Sie verlieren beim Glühen kein W. und bleiben durchsichtig. Man kocht 100 Vol. bei 15° bis 16° gesättigter Lsg. von $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ mit 50 Vol. W., fügt ein Gemisch von 20 Vol. Wasser von 80° und 30 T. wss. NH_3 zu und erhitzt im Wasserbade. In 1 Min. scheiden sich Kristalle von PbO ab, frei von $Pb(OH)_2$, das wegen der höheren Temp. nicht sogleich, sondern erst beim weiteren Abkühlen entsteht. Payen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 51; [4] **8**, (1866) 302; *J. B.* **1866**, 234). Werden die sd. Lsgg. von 2 Mol. Bleizucker und 3 Mol. KOH in der 10fachen Menge W. gemischt, so erhält man rotgelbe, metallglänzende zarte Flittern. Winkelblech. Durch Eintragen von $PbSO_4$ in sd. wss. NaOH. Aus NaOH von D. 1.25 schießen blaß gelbrote äußerst feine Kristallschuppen von PbO, aus konzentrierterer etwas größere dunkelrote Kristalle an. Wichmann (*Polyt. C.-B.* **1860**, 411). Alkalihydroxyde und $Ba(OH)_2$ fällen aus Bleisalzen in der Wärme PbO, in der Kälte Hydrate [s. unter B.]. Aus $Pb(NO_3)_2$ und $Ba(OH)_2$ entsteht ein nitrathaltiger Nd. (offenbar basisches Nitrat), der sich auch durch längere Behandlung mit sd. W. nicht vollständig reinigen läßt. Bleiacetat und $Ba(OH)_2$ liefern ein reines Oxyd.: Man gibt 36 ccm sd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (50 : 300 T. W.) in 150 ccm sd. 4 %ige $Ba(OH)_2$-Lsg. in so kleinen Mengen, daß das Kochen nicht unterbrochen wird, und wäscht die graugelben metallisch glänzenden Schuppen mehrfach mit sd. W. Beim Zerreiben liefern die Schuppen ein grüngelbes

Pulver, das sich beim Erhitzen orangegelb färbt. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 394). Wird zu starkem auf 88° erhitztem Kalkwasser unter Schütteln so lange Bleizuckerlsg. getröpfelt, bis sich Kristallschuppen zeigen und dann noch etwas von der Bleizuckerlsg. zugesetzt, so vermehren sich die Schuppen beim Erkalten schnell. Nach dem Trocknen sind sie gelbweiß, silberglänzend und fühlen sich wie Talk an. Sie röten sich zwar (ohne Gewichtsverlust) beim Glühen, zeigen aber nach dem Erkalten die frühere Farbe, Form und den früheren Glanz. BRENDECKE (*Repert.* 55, (1836) 318). Aus festen Bleiverbindungen: Langsames Erhitzen eines Breis aus $Pb(NO_3)_2$ mit der doppelten Menge 50%ig. NaOH auf 160° liefert rote mkr. Kristalle. Bei Verwendung der gleichen Menge NaOH und Erhitzen auf 150° wird das rote PbO amorph. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 246). Mengt man die Pulver aeq. Mengen $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ und $Ba(OH)_2,8H_2O$ innig durch Schütteln und läßt stehen, so wird die M. bald feucht, ballt sich zusammen und bildet kristallinisches gelbes PbO, das nach 1 Monat in rotes übergeht. $Sr(OH)_2,8H_2O$ und $Ca(OH)_2,H_2O$ liefern fast ausschließlich gelbes. N. KROMER (*Pharm. Z. Rußl.* 34, (1895) 534). — 8. Aus $3PbO,H_2O$ [Näheres und Literatur dort] im Sonnenlicht, schneller und vollständiger beim Erhitzen. — 9. Aus $2PbO,PbCl_2$ durch KOH. Setzt man zu der Aufschwemmung von $2PbO,PbCl_2$ in W. allmählich wss. KOH, so färbt es sich, wenn das Cl in KCl übergeführt ist, grau und verwandelt sich schließlich in gelblichgraue Blättchen von PbO. DITTE (131).

b²) *Darstellung im Großen.* α) *Auf trockenem Wege.* — 1. Zur Darst. von *Massicot* (amorphem PbO) erhitzt man Pb auf einem flachen Herde unter beständigem Abziehen der Haut von PbO [s. a. S. 182] so lange in sehr schwacher Glut, bis die anfangs erhaltene Bleiasche zum größten Teil in das gelbe PbO verwandelt ist, und trennt dieses vom Pb durch Mahlen und Schlämmen. Auch [vgl. unter b¹)] durch vorsichtiges Erhitzen von $Pb(OH)_2$ oder $Pb(NO_3)_2$ sowie durch Erhitzen von $PbSO_4$ mit wss. NaOH oder von Bleiweiß. KALKOW bei F. ULLMANN (*Enzykl. techn. Chem., Berlin u. Wien* 1915, II, 697). — 2. *Bleiglätte* (kristallinisches PbO) entsteht beim Abtreiben des Au und Ag enthaltenden Werkbleis. Das PbO, das meist durch SiO_2, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, Sb_2O_3 und andere Oxyde verunreinigt ist, kommt zum Schmelzen [Bedingungen für dessen Unterhaltung: R. H. BRADFORD (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, 181; *C.-B.* 1909, II, 1282)] und erstarrt zu einer schuppigen glänzenden M., die bald mehr gelblich, *Silberglätte, Argyritis,* bald mehr rötlich, *Goldglätte, Chrysitis,* ist. Durch Digerieren der geschlämmten Bleiglätte mit wss. $(NH_4)_2CO_3$ läßt sich ihr CuO völlig entziehen. BISCHOF (*Schw.* 64, (1832) 65). Das Sb_2O_3 bleibt beim Auflösen der Glätte in sd. HNO_3 zurück und läßt sich dann in HCl lösen. ANTHON (*Repert.* 58, (1837) 387). — 3. Man oxydiert geschm. Werkblei im basisch ausgefütterten Konverter durch Luft oder O, die am Boden durch Düsen zugeführt werden. Die Reaktionswärme hält nicht nur das Pb, sondern auch die Bleiglätte während des Verf. flüssig. H. A. HÜNICKE (*Eng. Min. J.* 54, (1892) 606; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1913) 115; *Ber.* 26, (1893) *Ref.*, 108). Ein mit Scheidewänden und Flügeln versehener Trichter führt die mitgerissenen größeren Teile in den Schmelzraum zurück. W. ECKFORD (*D. R.-P.* 265641, 8. 11. 1912). Oefen in England: A. SALMONY (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 955). — 4. Wird (bei Verarbeitung von Melasse erhaltenes) Bleisaccharat an der Luft erhitzt, so entsteht zunächst Pb, das sich dann oxydiert. Man brennt bei so niedriger Temp. vor, daß das Pb nicht schm., und glüht erst dann stärker. Das PbO ist rein schwefelgelb und besonders wirksam gegen Zuckerlsg. A. WOHL (*D. R.-P.* 90307, 21. 5. 1895). — 5. Durch Oxydation von Bleidampf mit Luftwasserdampfgemisch: Man erhitzt das aus der Oxydationskammer entweichende Gemisch von Metall, Metalloxydstaub und Gasen auf seinem Wege in die Absetzkammer oder den Ofen so lange auf eine unter dem

Schmp. des PbO liegende Temp., bis das gesamte Pb oxydiert ist. Das PbO ist frei von Pb und geschm. PbO und eignet sich daher zur Weiterverarbeitung auf Mennige und Bleiweiß. Vollständig l., bis auf einige nichtmetallische Verunreinigungen, in Bleiessig. LINDGENS & SÖHNE u. BERGMANN & SIMONS (*D. R.-P.* 228729, 2. 3. 1909; *C.-B.* **1910**, II, 1578). Man überhitzt das Luftdampfgemisch und verteilt das geschm. Pb durch ein Rührwerk fein in einem hohen geschlossenen Kessel. BERGMANN & SIMONS u. LINDGENS & SÖHNE (*D. R.-P.* 229245, 12. 12. 1909). Man schleudert das Pb durch senkrecht oder schräg auf die Oberfläche der Schmelze wirkende Rührschaufeln gegen die Wände des Kessels. LINDGENS & SÖHNE u. BERGMANN & SIMONS (*D. R.-P.* 266348, 17. 1. 1913). Das schnell umlaufende Rührwerk schlägt auf die Oberfläche der Schmelze. E. BARTHELMESS (*D. R.-P.* 292695, 11. 12. 1913; *C.-B.* **1916**, II, 208). — 6. Man trägt in dünne Tafeln gegossenes Pb nach und nach in kleinem Ueberschuß in geschm. $NaNO_3$ (bei etwa 330°) ein, kocht (20 Min.), bis die gelbe Schmelze braun geworden ist, und laugt das $NaNO_2$ aus. M. LIEBIG D. J. (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1673). — 7. Aus S- und Se-Mineralien beim Erhitzen. Zunächst spaltet sich S oder Se bzw. SeO_2 ab. Dann entsteht bei höherer Temp. an der Luft PbO als gelbliches, an den Rändern blauweißes, leicht abfallendes Sublimat. J. JOLY (*Phil. Mag.* [6] 27, (1914) 1). — 8. Man erhitzt ein Gemenge von Bleiglanz mit CaO unter Luftzutritt auf etwa 700° und läßt ohne Unterbrechung der Luftzufuhr auf etwa 500° abkühlen. Bei dieser Temp. tritt ohne weitere Wärmezufuhr eine sehr energische Oxydation des PbS zu PbO ein. TH. HUNTINGTON u. F. HEBERLEIN (*D. R.-P.* 95601, 28. 2. 1897; *J. B.* **1898**, 755; *C.-B.* **1898**, I, 648). — 9. Das durch Rösten von Bleiglanz erhaltene Gemisch von PbO und $PbSO_4$ oder letzteres allein wird mit der äq. Menge Alkali-, Erdalkali-, Magnesium- oder Zinkcarbonat erhitzt und das Sulfat durch Schlämmen oder Lösen entfernt. W. S. KILPATRILK (*Engl. P.* 23548, 21. 12. 1892). — 10. Ein Gemisch von $PbSO_4$ und stark überschüssigem $NaNO_3$ wird bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. R. KAYSER (*D. R.-P.* 99531, 4. 2. 1898; *J. B.* **1898**, 765; *C.-B.* **1899**, I, 79). Bleirauch wird mit Na_2CO_3 oder NaOH geröstet und die M. ausgewaschen. Man kann auch aus dem Bleirauch durch Kochen mit Na_2CO_3- oder NaOH-Lsg. As und Sb lösen und das ausgewaschene Gemenge von $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$ rösten. G. T. LEWIS (*Dingl.* **248**, 220; *C.-B.* **1883**, 557). — 11. Man erhitzt Pb-Pulver mit Ca_2PbO_4 oder setzt letzteres zu geschm. Pb unter gehörigem Durchrühren. G. KASSNER (*D. R.-P.* 82985, 5. 12. 1894; *C.-B.* **1895**, II, 1061).

β) *Auf nassem Wege.* — 1. Man schüttelt gekörntes Pb mit W. unter Lufteinleiten, trennt den oxydierten Anteil und wiederholt mit dem nichtoxydierten das Verf. unter Einleiten eines oxydierenden Gases. BENFIELD (*Franz. P.* 252903; *Monit. scient.* [4] **11**, 48; *J. B.* **1897**, 921). — 2. Man laugt mit einer Lsg. von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen (Melasse) oxydhaltige Erze in Ggw. von CaO, NaOH oder anderen Alkali- oder Erdalkalioxyden und scheidet das PbO aus der geklärten Fl., z. B. durch Dialyse oder durch Fällungsmittel, ab. J. BABÉ u. W. WITTER (*D. R.-P.* 198072, 4. 9. 1906; *C.-B.* **1908**, I, 1863). — 3. Basisches Bleicarbonat geht durch überschüssiges wss. KOH, NaOH oder $Ca(OH)_2$ leicht in schwefelgelbes PbO über. A. WOHL (*D. R.-P.* 96544, 12. 7. 1895). — 4. Zur Wiedergewinnung von PbO aus den Bleisaccharaten des Saturationsschlammes mischt man diesen mit Mennige, $PbCO_3$ oder anderen Verbb., die beim Glühen PbO liefern. Dieser Zusatz macht den Schlamm durch Aufsaugung von W. formfähig und macht die organischen Stoffe, die Reduktion von Pb bewirken würden, dadurch unschädlich, daß dem zu brennenden Schlamm nutzbarer O zugeführt wird. G. KASSNER (*D. R.-P.* 97481, 19. 12. 1896; *J. B.* **1898**, 764; *C.-B.* **1898**, II, 463).

γ) *Auf vereinigtem trocknem und nassem Wege.* — Man erhitzt Bleiglanz mit PbO unter Luftzutritt, mischt das abgekühlte basische Bleisulfat mit Alkalihydroxyden, erhitzt nochmals, löst das Alkalisulfat, laugt die Blei-

oxyde mit h. Alkalihydroxyd-Lsgg. aus und bringt die h. Lsg. mit schwammigem Pb in Berührung, um sämtliche Bleioxyde zu auskristallisierbarem PbO zu reduzieren. A. G. FELL (*D. R.-P.* 123222, 30. 8. 1900; *C.-B.* **1901**, II, 795).

c) *Eigenschaften.* c[1]) *Arten.* — S. a. unter b). — Man unterscheidet hauptsächlich gelbes und rotes PbO. Das erstere wird als *Silberglätte*, das letztere als *Goldglätte* bezeichnet. Nach (7) unter b[1], *β)* [S. 185] gelbweiß, PAYEN; graugelbe metallglänzende Schuppen von grüngelbem Pulver, PLEISSNER; olivengrün, TÜNNERMANN; bei kurzem Kochen lebhaft rote, bei längerm rotbraune Blättchen. REINDERS u. HAMBURGER. Durch schnelles Abkühlen von geschm. PbO erhält man die gelbe Abart; oft auch große grünlichgelbe durchsichtige Blätter. S. HILPERT u. P. WEILLER (*Ber.* **42**, (1909) 2969). Nach (2) unter b[1], *α*) grüngelbes sandiges Pulver, kompakt braun. PLEISSNER. Der Unterschied zwischen der gelben und der roten Abänderung liegt in einer durch die Temp. der Darst. und die Schnelligkeit des Abkühlens bedingten Verschiedenheit der Struktur. Die rote ist spez. leichter als die gelbe und wird am reichlichsten bei langsamer Abkühlung erhalten. LEBLANC (*J. Pharm. Chim.* [3] 8, (1845) 181; *Berz. J. B.* **26**, (1847) 193). Auf nassem Wege [s. Darst. 5 unter b[1], *β*)] entsteht entweder rotes PbO in kleinen stark glänzenden Würfeln mit wenig entwickelten Oktaederflächen bzw. in quadratischen dünnen Tafeln oder von Hellgelb bis Schwarzgrün in allen Tönen gefärbtes in Blättchen, die einem länglichen Rhombus ähneln, und, wenn dünn, durchsichtig sind. Alle Abarten werden beim Erhitzen allmählich (die rote erst bei Dunkelrotglut) dunkelrot, umso mehr, je höher die Temp. wird, beim Erkalten schwefelgelb, wobei die D. wächst. DITTE (130, 128). — Das *gelbe PbO* ist schwefelgelb. A. GEUTHER (*Ann.* **219**, (1883) 60). Die rein hellgelbe Farbe geht bei längerem Stehen im unmittelbaren Sonnenlicht in eine etwas stumpfere über. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 269). Wird durch Druck oder anhaltendes Reiben gelbrot [gelbbraun, RUER]. Die durch Zers. von $2PbO.N_2O_5$ in der Hitze erhaltenen rein gelben Stücke zeigen diese Farbenänderung sehr auffallend und schön an der Schnittfläche, wenn man sie mit dem Messer beschneidet. Wird gelbes PbO sehr vorsichtig ohne Anwendung starken Druckes im Achatmörser zerrieben, so erhält man zunächst ein mehr gelbes Pulver, das beim stärkeren und längeren Reiben immer mehr gelbrot wird, bis es schließlich die gleiche Farbe zeigt wie das Pulver vom roten PbO. GEUTHER. Die Wrkg. des Reibens und des Druckes beruht wahrscheinlich auf der Beschleunigung einer Umwandlung, die von selbst vor sich gehen kann, deren Geschwindigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen jedoch praktisch Null ist. RUER. Das gelbe rhombische ist unterhalb etwa 105° unbeständiger als das rote tetragonale. Darüber kehren sich die Verhältnisse um. Das kristallinische stellt also noch nicht den stabilsten Zustand dar. GEUTHER (63). Vgl. dazu W. BÖRTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 580). Das gelbe PbO bleibt beim Erwärmen auf 200° völlig unverändert; wird bei 280° bis 300° oberflächlich bräunlich, infolge der Aufnahme von O. Dann bleibt beim Behandeln mit Essigsäure ein Teil als bräunliche lockere M. (PbO_2) zurück. GEUTHER. Das hellgelbe PbO ist bei gewöhnlicher Temp. unstabil, da es eine größere Löslichkeit im W. [s. Abschnitt c[3], *δ*)] besitzt als das nach GEUTHER durch Einw. von konz. wss. NaOH auf $Pb(OH)_2$ dargestellte rote Oxyd. RUER. — *Das rote PbO* ist dunkel messing-, eisenoxyd- oder hell granatrot, je nachdem es ein feineres, mehr unkristallinisches, oder ein dichtes kleinkristallinisches Pulver, oder große blätterige Kristalle von starkem Glanz darstellt. Das rote PbO wandelt sich in gelbes um, wenn es bis nahe zum Schmp. erhitzt oder geschm. wird. GEUTHER. Der Farbenwechsel beim Erhitzen vollzieht sich bei dem auf nassem Wege erhaltenen roten PbO schwieriger und langsamer als

bei dem durch Reiben erzeugten gelbbraunen. Letzteres wird beim Erhitzen auf 620° ziemlich schnell rein gelb, bei 640° schon in höchstens einigen Minuten. Das mit NaOH dargestellte rote PbO ist dagegen nach 3-stündigem Erhitzen auf 620° und folgendem Erkalten noch rot, wenn die Farbe auch etwas heller und stumpfer als die ursprüngliche ist; auch nach einstündigem Erhitzen auf 640° nach dem Erkalten noch rot. Es muß etwa $^1/_2$ Stunde auf 720° erhitzt werden, damit es nach dem Erkalten hellgelb wird. RUER. Die rote Abänderung geht bei 540° sehr langsam in die stabile über. REINDERS u. HAMBURGER.

c²) *Physikalische Eigenschaften.* — Der kristallinische PbO ist dimorph. Er krist. als gelbes rhombisch, als rotes tetragonal. Der Grund für die Dimorphie ist in seiner Polymorphie zu suchen: gelbes $(PbO)_3$, rotes $(PbO)_6$ [vgl. dazu G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 177)]. A. GEUTHER (*Ann.* **219**, (1883) 66). Es krist. in rhombischen Oktaedern, gleichviel ob es auf trockenem oder nassem Wege dargestellt wird. MITSCHERLICH (*Pogg.* **49**, (1840) 403). Auf Ofenbruch wurden Oktaeder mit einer Kante von 112° 20', einer zweiten fast gleichen Grades und einer dritten von 98° 30' bis 45' beobachtet. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chem.*, 30). Rhombische Tafeln beim Abtreiben des Au und Ag enthaltenden Werkbleies. — Rhombisch bipyramidal. 0,6706 : 1 : 0,9764. Fast rechtwinkelige Täfelchen von a{100}, am Rande o{111}, s{455}, t{233}. (111):(100) = 43° 50'; (455):(100) = 50° 12'; (233):(100) = 55° 13'. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **114**, (1861) 620). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipz.* **1906**, I, 72). S. a. HAUSMANN (*Nachr. Götting.* **1855**, 40; *J. B.* **1855**, 397); (Harzer Glätte) GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* **28**, 282; *J. B.* **1861**, 279). Rotes (unreines, durch Schm. von $3PbO,H_2O$ mit KOH) bildet scheinbar quadratische Täfelchen; tetragonal; Kombination von {001}, {110}, {100}; viele Kristalle stabförmig, die seitlichen Säulenflächen wie ein Sägeblatt mit Zähnen versehen. D. LUEDECKE (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 82). Ueber Kristalle vgl. a. b¹, β). Optisch negativ [nach 4. unter b¹, β)]. MICHEL. — D. des gelben, naß dargestellten 9.28 bis 9.36, GEUTHER; $D.^{20}_4$ 9.50; des gelben, trocken dargestellten 9.52. RUER. D. des roten, naß dargestellten 8.74 bis 9.126, GEUTHER; $D.^{20}_4$ 9.28. RUER. D⁰. des naß dargestellten [s. 5. unter b¹, β), S. 185] 9.1699 bis 9.8835. Die D. 9.1699 der grünlichen sehr leichten Blättchen wird nach dem Erhitzen auf 160° 9.4342 unter Uebergehen der Farbe in Citronengelb. DITTE (130, 129). $D.^{15}_{16}$ des geschm. und fein gepulverten 9.514; spez. Vol. 0.105. E. J. KOHLMEYER (*Met. Erz* **10**, (1913) 489). D. 9.2092, KARSTEN; 9.277, HERPATH; 9.361, FILHOL; nach dem Schmelzen 9.50, P. BOULLAY; Hüttenprod. krist. 8.02, GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* 28, 282; *J. B.* **1861**, 279); natürliches aus Mexiko 7.83 bis 7.98, PUGH; $D.^{3.9}$ 9.363. PLAYFAIR u. JOULE. — Aus der Aufschwemmung in W. läßt sich PbO vollständig in die Grenzschicht mit der zweiten Fl. bringen beim Schütteln mit Paraffinöl, Amylalkohol und Bzl., während bei CCl_4 und Ae. ein Teil in W. bleibt. Auch die Ueberführung aus der Aufschwemmung in Paraffinöl in die Grenzschicht ist unvollkommen. W. REINDERS (*Chem. Weekbl.* **10**, 700; *C.-B.* **1913**, II, 1098). — Läßt sich zu glatten Körpern pressen, während die Oxyde im allgemeinen pulvrige geben. T. VON HAGEN (*Z. Elektrochem.* **25**, (1919) 375). — Kubische Wärmeausdehnung: Konstante für PbO zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten der Gläser $3\alpha = 4.2 \times 10^{-7}$ mm für 1°, M. MAYER u. B. HAVAS (*Sprechsaal* **44**, (1911) 207), für ungekühlte Gläser; für gut gekühlte 3, der von WINKELMANN u. SCHOTT ermittelte Wert. J. WOLF (*Sprechsaal* **44**, (1911) 627). Spez. (und Mol.-)Wärme im Mittel bei der mittleren abs. Temp. 331° 0.05078 (11.34), 417° 0.0523 (11.66), A. MAGNUS (*Physikal. Z.* **14**, (1913) 9); nach A. S. RUSSELL (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 59):

t⁰	−80.3	−74.5	−73.9	+1.8	+2
c	0.0348	0.0461	0.0459	0.0520	0.0517
C	7.75	10.26	10.26	11.57	11.57

Spez. Wärme bei tiefen Tempp.: W. NERNST u. F. SCHWERS (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 355). Mol.-Wärme 5.7. GOLDSTEIN (*Wied. Ann. Beibl.* 7, (1887) 360). — Sintert stark

bei 830°. KOHLMEYER (452). Schm. bei Rotglut und erstarrt beim Erkalten zu einer aus Kristallschuppen bestehenden M., nach MARX unter Ausdehnung. Ggw. von SiO_2 vermindert diese, HILPERT u. WEILLER, und veranlaßt das Erstarren zu einem Glase. FUCHS (*Schw.* 67 (1833) 429); BIEWEND (*J. prakt. Chem.* 23, (1841) 250). Ebenso wirkt das Schmelzen im irdenen Tiegel. D. des Glases 8.01. LE ROYER u. DEMAS. Das Glas ist durchsichtig und gelb, bei Ggw. von metallischem Pb (oder Pb_2O) grün. PROUST. [S. a. unter Pb und Si.] — Schmp. 835° (chemisch rein von KAHLBAUM), RUER; 906° (von MERCK), F. O. DOELTZ u. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 289); wohl zu hoch, DOELTZ (*Metall.* 4, (1907) 649); 883° (von MERCK), 883.5° (aus umkrist. $Pb(NO_3)_2$, über elektrolytisches PbO_2), WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 648); um 900°, F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 408; *C.-B.* **1907**, I, 1391); 888°, H. C. COOPER, L. J. SHAW u. N. E. LOOMIS (*Ber.* 42, 3991; *C.-B.* **1909**, II, 1914); 776°, HILPERT u. WEILLER; 879°, SCHENCK u. RASSBACH; 875° (mögliche Unterkühlung 2°). J. C. J. CUNNINGHAM (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 49). Das Tropfengewicht des geschm. beim Schmp. beträgt 161 (W. bei 0° = 100). S. MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, 410; *C.-B.* **1904**, I, 854). Durch Zusatz von SiO_2 wird der Schmp. stark erniedrigt. HILPERT u. WEILLER; COOPER, SHAW u. LOOMIS. Die erstarrende Schmelze erfährt eine mit starker Vermehrung des Vol. verbundene Umwandlung, SCHENCK u. RASSBACH, die z. B. bei 850° bis 870° sich in einem deutlichen Knall äußert, KOHLMEYER (452), nicht bei Ggw. von wenig SiO_2. HILPERT u. WEILLER. Verlangsamungen treten in den Erhitzungskurven (bei 420° bis 450° und 620° bis 700° und 750°) sowie in den Abkühlungskurven (am stärksten bei 650° und 560°) auf. Der weitere unruhige Verlauf der letzteren (bei 650° bis 595°, 500° bis 430°, 400° bis 220°, 190° bis 150°) ist der B. und dem Zerfall höherer Bleioxyde zuzuschreiben. Diese Eigenschaft bleibt, wenn PbO andere Oxyde gel. enthält. Bei 876° bis 885° (Unterkühlungen 6° bis 22°) krist. beim Abkühlen Blätter. KOHLMEYER (452). — Sdp. 870°, W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 34, (1919) 266); sicher viel höher. F. P. DEWEY (*Am. Inst Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 801). Verflüchtigt sich in Weißglut, nach FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, (1833) 414) nicht so leicht wie Pb. Verdampft schon bei kaum sichtbarer Rotglut, T. W. HOGG (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 684); bei 800°, beträchtlich (6.4 %), wenn die Oberfläche groß ist, bei 900°, DOELTZ u. GRAUMANN; bei kleinem Verhältnis der Oberfläche zur M. selbst bei 1170° ziemlich wenig (1.5 %), immer stärker mit wachsender Temp. KOHLMEYER (452). Beim Einfritten von Bleigläsern verflüchtigt sich ein Teil des Pb als PbO. M. STOERMER (*Chem.-Ztg.* 25, 818; *C.-B.* **1901**, II, 972). Ebenso verflüchtigt sich unter gewissen Bedingungen beim Brennen PbO aus mit Bleiglasur überzogenen Kapseln und wandert zu Porzellantellern ohne Bleiglasur in der Kapsel. W. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* 23, 469; *C.-B.* **1904**, II, 620). Der Dampfdruck des PbO wird durch SiO_2 und Fe_2O_3 stark herabgesetzt, durch Al_2O_3 anscheinend nicht. Deshalb ist wohl Spinellmasse ($3MgO,Al_2O_3$) gegen PbO-Dämpfe widerstandsfähig. KOHLMEYER (449). — Optische Eigenschaften des rhombischen: TERNIER (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 376). PbO hat ein Emissionsspektrum mit glatter Kurve außer einer Depression bei 3.3 μ; bei 5.5 μ ist wahrscheinlich eine Emissionsbande. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 5, (1908) 176). — Elektrische Leitfähigkeit des reinen 5; mit Zusatz von CuO 10, von Al_2O_3 10, von Bi_2O_3 15, von CdO 6, von MgO 12. C. FRITSCH (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 300). DE. 25.90, CH. B. THWING (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 286); bei —197.4° 78.5; —184.8° 90.0; —159.2° bis —128.3° 93.0. J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* 61, (1897) 245). — PbO in Gasketten: W. D. TREADWELL (*Z. Elektrochem.* 22, (1916) 414). — Photoelektrischer Effekt: Ultraviolettes Licht bewirkt die Aussendung el. Ladungen, deren Menge nach 25 Min. Bestrahlung um 60 % abnimmt. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1913) 591).

c[3]) *Chemisches Verhalten.* α) *Einwirkung von Licht und Wärme.* — S. a. unter c[1]) [S. 188]. — Geht bei dauernder jahrelanger Einw. von Sonnenlicht und Luft annähernd in Mennige über, G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **241**, (1903) 696; *C.-B.* **1904**, I, 251), wenn eine geringe Menge Feuchtigkeit vorhanden ist; nicht bei Ggw. von P_2O_5. Als Zwischenverb. entsteht wohl PbO_2. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **249**, 22; *C.-B.* **1911**, I, 1041). Sonnenlicht färbt die honiggelben Nadeln [s. Darst. 5. unter b[1], β), S. 185] in der Fl., in der sie sich gebildet haben, allmählich grünlich, zuletzt fast schwarz. DITTE (128). Das durch Reiben des gelben PbO entstandene gelblichbraune (Farbe des käuflichen) wird nach längerem Erhitzen auf über 620° beim Erkalten wieder hellgelb. Das gelbe ist bei gewöhnlicher Temp. unstabil, über 620° (vielleicht auch schon bei tieferer Temp.) stabil. RUER. Nach A. GEUTHER (*Ann.* **219**, (1883) 58, 60) wird mit unter 105° sd. wss. NaOH oder KOH nur gelbes, mit bei 110° bis 130° sd. nur rotes erhalten. Nach RUER jedoch ist die B. des gelben bzw. roten PbO nur von der Konz. der Lauge abhängig. In zugeschm. Röhren mit 7.10%iger NaOH auf 150° erhitzt, bleibt gelbes PbO gelb und rotes rot. RUER. Beständig bis über 815°. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, 59; *J. B.* **1888**, 458). Bei 1750° unverändert. A. A. READ (*J. Chem. Soc.* **65**, 313; *J. B.* **1894**, 5). Das Gleichgewicht $2PbO \rightleftharpoons Pb_2 + O_2$ liegt unter Atm.-Druck bei etwa 2075°. W. STAHL (*Metall.* **4**, (1907) 690).

β) *Oxydation.* — [S. a. unter Pb_3O_4.] — O wird von gelbem PbO anfänglich sehr schnell aufgenommen, von rotem sehr langsam und nur bei großem Ueberdruck merklich. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 79). Die Oxydation des hellgelben PbO an der Luft zu Mennige wird durch die Ggw. geringer Beimengungen katalytisch beschleunigt. Günstigste Temp. für die Oxydation zu Mennige 470°. Das durch Reiben des gelben PbO erhaltene gelbbraune weist nach etwa 1stündigem Erhitzen auf 470° reichliche Mengen Pb_3O_4 auf, das hellgelbe nur ganz geringe Spuren. Käufliche (gelbbraune) Bleiglätte wird beim Erhitzen auf 620° und bei langsamem Abkühlen im elektrischen Ofen unter Uebergang der Farbe von Hellgelb in Hellrot reichlich in Mennige umgewandelt. Beim Erkaltenlassen im Exsikkator auf gewöhnliche Weise bleibt die Farbe hellgelb. RUER. O wird je nach Darst. und Vorgeschichte des PbO verschieden schnell aufgenommen: Bei 530° sehr langsam von PbO, das durch Umkristallisieren von $3PbO,H_2O$ aus sd. 10%ig. NaOH erhalten ist, auch von rotem PbO, schnell von bei 400° aus $PbCO_3$ gewonnenem und frisch aus Mennige bereitetem. Langes Erhitzen auf hohe Temp. vermindert die Wirksamkeit sehr stark, wohl durch Zusammensintern der kleinen Körner. REINDERS u. HAMBURGER (80). PbO nimmt an der Luft Gase in größeren Mengen auf und gibt sie an die teilweise Leere langsam ab. Durch Glühen werden die Gase ausgetrieben. An der Luft geglühtes und gleich darauf in eine gute Leere gebrachtes PbO gibt keine merkliche Gasmenge ab. Wird frisch geglühtes zitronengelbes PbO mit O unter geringem Druck zusammengebracht, so nimmt es an den leuchtenden Stellen der Glimmentladung schokoladenbraune Färbung durch B. von PbO_2 an. Im dunklen Raume verändert sich die Farbe nicht. Temperaturerhöhung befördert die Umfärbung. E. WARBURG (*Wied. Ann.* **54**, 727; *J. B.* **1895**, 288). Erhitzen mit O im Rohr (1 Std.) unter 12 Atm. Druck auf 480° liefert Mennige. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 587). Mit steigender Temp. werden bis etwa 500° unter 100 Atm. O-Druck wachsende Mengen O aufgenommen (bis 3.9% wirksamer) unter B. von Pb_5O_8 [s. dieses]. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 18). — Gibt selbst im O-Strom nur wenig Ozon. O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* **10**, 222; *J. B.* **1895**, 472).

γ) Reduktion. — [S. a. S. 26 u. 27.] — Bei hohen Tempp. scheinen sich niedrige Oxyde zu bilden. G. H. BAILEY u. W. P. HOPKINS (*Chem. N.* 61, (1890) 117). Selbstreduktion zu Pb bei 800° (2 Std., Quarzglasrohr) in der Leere des Kathodenlichts. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 4775). — H reduziert zu Pb_2O [S. 181] oder zu Pb; zu Pb bei 310° bis 311°, W. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 51); merklich von 240° ab, S. HILPERT u. P. WEILLER (*Ber.* 42, 2969; *C.-B.* 1909, II, 1533); von 290° bis 300° ab unter Graufärbung (Pb_2O). Bei 410° sammelt sich das Pb zu kleinen Tropfen. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 654). Zn und HCl reduzieren, namentlich bei Ggw. von Pt, schnell und vollständig. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 227). Auch durch äußern el. Strom entw. H red. bei gewöhnlicher Temp. [S. unter IV, C, b[2].] Dunkle el. Entladung (bei 10 mm Hg) in H reduziert PbO halb so schnell wie PbO_2. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* 1919, 249; *C.-B.* 1920, I, 487). — P im Ueberschuß in der Lsg. in etwas Bzl. gibt in der Lsg. von PbO in KOH beim Erhitzen einen schwarzen Nd. mit 98 bis 99% Pb. Er schm. beim Erhitzen in H zusammen, ohne PH_3 zu entwickeln. A. OPPENHEIM (*Ber.* 5, (1872) 979; *C.-B.* 1873, 113). PCl_3 reduziert damit befeuchtetes PbO beim unmittelbaren Erhitzen über der Lampe unter heftiger Einw., Erglühen und Flammenerscheinung zum großen Teil. Bei 160° reagiert ein Gemenge beider Stoffe nicht. A. MICHAELIS (*Jenaische Z.* 7, 110; *J. prakt. Chem.* [2] 4, 449; *J. B.* 1871, 247). — B reduziert bei gelindem Erwärmen unter Erglühen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 114, 636; *J. B.* 1892, 636). CaB_6 und PbO wirken bei Rotglut heftig aufeinander ein. H. MOISSAN u. P. WILLIAMS (*Compt. rend.* 125, 629; *J. B.* 1897, 790). — C reduziert sehr leicht unter Aufschäumen vor dem Lötrohr, [ältere Angabe]; bei 415°, C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, 1; *J. B.* 1878, 234); bei 500° in 30 Min. nicht merklich, bei 530° in 15 Min. etwas, bei 600° in 30 Min. stark (Zuckerkohle). F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 4, (1907) 421). Reduktion im Hempel'schen Ofen unter Anlehnung an die Verhältnisse in der Praxis: R. LÜPKE (*Z. physik.-chem. Unterr.* 6, (1893) 176). Die Rk. ist umkehrbar. Bei hoher Temp. kann CO gespalten werden und C neue Mengen PbO reduzieren. C. G. BAERT (*Chem. Weekbl.* 45, 985; *C.-B.* 1908, II, 980). — CO reduziert leicht, STAMMER, und völlig, E. BELL (*Chem. N.* 23, 258; *J. B.* 1871, 265); in schwacher Glühhitze [ältere Angabe]; bei 160° bis 185°, WRIGHT u. LUFF; nicht weit über 100°, wenn das PbO krist. durch Fällen von Bleizucker mit KOH in der Hitze erhalten ist. WINKELBLECH. Geschwindigkeit der Reduktion: BRISLEE. [S. unter Pb_2O, S. 181.] — K und Na reduzieren etwa über ihren Schmp. unter lebhaftem Erglühen zu Metall. LIEBIG. Das durch Verreiben mit anderen festen Körpern in ein höchst feines Pulver verwandelte Na reduziert ohne Wärmezufuhr unter Erglühen. M. ROSENFELD (*Ber.* 23, 3147; *J. B.* 1890, 674). Außer dem durch Na bewirkten Leuchten tritt keine Phosphoreszenz auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 708). — CaC_2 reduziert überschüssiges PbO unter Lichterscheinung und B. von CaO. CaC_2 im Ueberschuß erzeugt unter Entw. von CO_2 Pb-Ca-Legierungen von wechselnder Zus. H. N. WARREN (*Chem. N.* 75, 2; *J. B.* 1897, 763). Legierungen entstehen nicht. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 125, 839; *J. B.* 1897, 653). Weiteres s. S. 26. — Mg und Al s. S. 26. — Al_4C_3 reagiert bei Rotglut langsam. Bei etwas höherer Temp. tritt plötzlich Rk. unter Erglühen ein. Es entwickelt sich CO_2 und wenig CO. Das Prod. kann nicht zu einem Barren zusammengeschm. werden. Als Flußmittel ist Kryolith geeignet. J. N. PRING (*Proc. Chem. Soc.* 21, 230; *J. Chem. Soc.* 87, 1530; *C.-B.* 1905, II, 1714). — Si reduziert mit der gleichen Heftigkeit wie Kohle. Bei überschüssigem Si entsteht ein spröder König von Bleisilicid. Eine Mischung von Si, Al und PbO explodiert beim Erhitzen mit größter Heftigkeit, vielleicht

noch stärker als Knallsilber. Erhitzt man eine kleine Menge des Gemisches auf einem Ziegelsteine mit dem Lötrohr, so schm. die M. gewöhnlich sehr schnell und explodiert nach kurzer Zeit mit heller Flamme und unter umfangreicher Dampfentw. Die Oberfläche der Unterlage wird dabei zerrissen wie durch die Explosion von NCl_3. H. N. WARREN (*Chem. N.* 64, 75; *J. B.* 1891, 466). Si_2N_3H reduziert bei höherer Temp. zu Blei. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 58). — Sb reduziert zu Metall. [Aeltere Angabe.] — Ag reduziert; s. S. 26. — Reduktion durch Formaldehyd s. S. 144.

δ) *Löslichkeit.* In Wasser. — Unl. in Wasser. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, (1830) 338); BRENDECKE (*Repert.* 53, (1831) 155, 313); SIEBOLD (*Repert.* 53, (1831) 174); HERBERGER (*Repert.* 55, (1831) 55). Löslichkeit in W. von 18°, die mit steigender Hydratisierung zunimmt, 0.31 Millimole (64 mg) Pb in 1 l, entsprechend 19.5×10^{-6} spez. Leitvermögen. Molares 62.9. Dissoziationsgrad 28%, -konstante 3.41×10^{-5}, wenn in der Lsg. Zerfall von $Pb(OH)_2$ in $Pb(OH)^{\cdot} + (OH)'$ [s. unter $3PbO,H_2O$] angenommen wird. Durch Einw. von O-haltigem W. auf Pb erhaltene Lsgg. (ohne Bodenkörper) haben bei 0.077 (0.103, 0.271) Millimolen Pb/l oder bei 16.0 (21.4, 56.1) mg Pb die spez. Leitfähigkeiten 5.0 (6.7, 17.2), die molaren 64.7 (64.7, 63.4), die Dissoziationsgrade 28.9 (28.9, 28.3), die Dissoziationskonstanten 0.91 (1.21, 3.03). M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 393, 395, 399). Die Löslichkeit des gelben PbO ist nahezu doppelt so groß wie die des nach GEUTHER dargestelltem roten. Sie beträgt bei 22° für ersteres und für das käufliche und durch Reiben erzeugte gelbbraune 1.00 bis 1.12×10^{-4} g-Aeq. in 1 l gegenüber 0.56×10^{-4} für das rote (entsprechend einer Leitfähigkeit der Lsgg. von 25.54 bis 28.56×10^{-6} gegen 14.35×10^{-6}). R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 273). Löslichkeit bei 19.96° je nach der Darst. 0.80 bis 1.22×10^{-4} g-Aeq. in 1 l Ionenkonz., 1.15 bis 1.85×10^{-4} Gesamtkonz., oder 1.28 bis 2.6×10^{-2} g/l; oder 1 g ist enthalten in 78.1 bis 48.5 l Lsg. Leitvermögen der gesättigten Lsg. 19.7 bis 29.94×10^{-6}. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationsschr., Leipz.* 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). Die von RUER und von BÖTTGER aus den Leitfähigkeiten ber. Löslichkeiten sind wegen der mangelnden genauen Kenntnis der chem. Natur des Elektrolyten unzuverlässig. Die von A. BINEAU (*Compt. rend.* 41, (1855) 509) ermittelte der gefällten Verb. (0.64 Millimole Pb oder 143 mg PbO) kommt wohl dem Bleihydroxyd zu. PLEISSNER (402). — In Säuren. — Ll. in HNO_3, wl. in H_2SO_4 und HCl. CO_2 wirkt auf die Löslichkeit wie auf die von Pb in O-haltigem W. [S. 96]. CLOWES. Wasserfreie Essigsäure verbindet sich mit PbO unmittelbar. Die in nahezu ber. Menge entstehenden Salze kristallisieren nach der Entfernung des Säureüberschusses mit den bekannten Eigenschaften. J. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 85, 799; *C.-B.* 1877, 802). Unl. in verd. und konz. HFl. A. JAEGER (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 22).

In gelösten Alkaliverbindungen. — L. in h. wss. KOH zu einer gelben nicht kristallisierenden Fl. KASTNER (*Schw.* 5, (1812) 575). Wird eine gewisse Menge PbO in W. aufgeschwemmt und wenig KOH zugesetzt, unter der Vorsicht, daß das PbO niemals mit einer zu konz. Fl. in Berührung kommt, so wächst zunächst der Gehalt der Fl. an PbO regelmäßig mit der Konz. der KOH, aber bald ändert sich die Erscheinung. Bei 25° z. B. nimmt das Gew. der gel. PbO bei einer Konz. des KOH von 3:10 ein wenig ab, steigt bald wieder mit zunehmender Konz. bis 4:10, nimmt schnell ab und steigt darauf wieder. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1310). [S. a. unter B, a), S. 199.] Die Löslichkeit in NaOH, Na_2CO_3 und K_2CO_3 entspricht der in KOH. L. in verd. NaOH als $NaHPbO_2$, in konz. als Na_2PbO_2. E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 167). Ueber das Verhalten der alkal. Lsgg. s. bei den Alkaliplumbiten. Bei Einw. von Alkalichloriden,

-bromiden und -jodiden nimmt die Alkalihydroxyd-Konz. zu vom Chlorid zum Bromid zum Jodid. JAEGER. Es bilden sich schließlich folgende Menge Alkalihydroxyd in %:

0.1 n.-Lsgg.	25°	50°	79°	99.5°
HCl	33.60	36.80	41.62	56.08
NaCl	33.50	36.80	41.61	56.20
KBr	80.00	79.20	77.60	76.40
NaBr	80.10	79.30	77.75	76.35
KJ	85.10	84.00	83.40	82.90
NaJ	85.00	83.80	83.50	82.86

Ihren Grund hat die Lage des Gleichgewichtzustandes in der äußerst geringfügigen elektrolytischen Dissoziation der Bleihaloide. W. BERSCH (*Z. physik. Chem.* 8, 383; *J. B.* 1891, 56). — Die normalen K-, Na-, Rb- und Li-Salze organischer Säuren reagieren mit PbO, wenn die Säure zweibasisch ist und 2 oder n × 2 alkoh. OH-Gruppen enthält, wie Wein-, Schleim- und Zuckersäure. Dagegen nehmen beim Kochen mit PbO kein Pb oder nur Spuren davon auf die normalen K-Salze der Essig-, Propion-, Milch-, Glycerin-, Bernstein-, Malon-, Aepfel- und Citronensäure. Erhitzt man überschüssiges PbO mit normalem Kaliumtartrat, so geht anfangs 1 Mol. PbO, bei fortgesetztemKochen bis $1^1/_4$ Mol. auf 1 Mol. $K_2H_4C_4O_6$ in Lsg. Die stark alkal. reagierende Lsg. gibt beim Eindampfen und Ausziehen mit A. freies Alkali an diesen ab. 1 Mol. PbO spaltet 1 Mol. KOH ab. Aus der h. mit PbO gesättigten Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ setzt sich beim Erkalten $2PbO.PbH_4C_4O_6$ ab. Leitet man in das Filtrat H_2S oder CO_2, so fällt das gesamte Pb aus, und es hinterbleibt eine neutrale Lsg. von Kaliumtartrat. L. KAHLENBERG u. H. W. HILLYER (*Am. Chem. J.* 16, 94; *J. B.* 1894, 667). Die Lsg. enthält wahrscheinlich $(KPbH_3C_4O_6)_2$. Aehnlich verhalten sich Lithium- und Natriumtartrat. In verd. Lsgg. wird die Rechtsdrehung durch steigende Mengen PbO immer kleiner und geht durch Null in Linksdrehung über. In konz. Lsgg. wächst sie beim K-Salz zunächst und nimmt dann ab; sie wächst stetig beim Na- und fällt stetig beim Li-Salz. L. KAHLERBERG (*Z. physik. Chem.* 17, 574; *C.-B.* 1895, II, 705). Aus $(NH_4)_2C_4H_4O_6$-Lsg. wird NH_3 frei gemacht; das entstehende Bleisalz ist l. in NH_3. Kaliumäthyltartrat wird durch PbO verseift; das gebildete Salz löst sich erst auf Zusatz von 1 Mol. KOH. KAHLENBERG u. HILLYER. Bei Einw. von 0.1 n. KSCN findet man schließlich bei 25° 35.50 % KOH, bei 50° 44.10 %, bei der von NaSCN 35.20 und 44.00 % NaOH. BERSCH.

In Erdalkali- und Erdmetallsalzlösungen. — L. in sd. $BaCl_2$ zu Bleioxychlorid; in sd. $SrCl_2$ zu $SrCl_2,2PbO,5H_2O$; in sd. konz. $CaCl_2$ zu $CaO,CaCl_2,2PbO,4H_2O$. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, 359; *J. B.* 1887, 545). — $MgCl_2$-Lsg. löst reichliche Mengen PbO. Beim Erkalten scheiden sich keine Kristalle ab. ANDRÉ. Die Löslichkeit nimmt mit der Temp. und der Konz. zu. Filtriert man h. und setzt k. W. zu, so fällt sämtliches gel. Pb als amorphes $3PbO,PbCl_2,H_2O$. A. VOIGT (*Chem. Ztg.* 13, 695; *C.-B.* 1889, II, 246). L. in sd. konz. $MgCl_2$-Lsg., D. 1.32, bis zu 50 g in 1 l unter B. von $Mg_2PbCl_6,13H_2O$, das beim Erkalten krist. H. HOF (*Chem.-Ztg.* 33, (1909) 1077); HOF u. B. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). L. in h. $Mg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in Mengen, die von deren Konz. und der Dauer des Erhitzens abhängen. 10 %ige Lsg. löst beim Erhitzen schnell; auf 100 T. bleiben 6 T. PbO auch beim Erkalten gel.; wesentlich mehr scheiden sich als $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. dieses] ab. Konz. Lsgg., die mit viel PbO erhitzt sind, geben schon in der Hitze eine bedeutende Abscheidung und erstarren oft butterartig; erst Zusatz von W. löst. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 175). Es entsteht $Mg(C_2H_3O_2)_2,Pb(OH)_2$. B. KOSMANN (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 352).

In andern Metallsalzlösungen. — H. $MnCl_2$-Lsg. bildet $PbCl_2$. Beim Eingießen der Mutterlauge in viel W. entsteht $PbO,PbCl_2,1.5H_2O$. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **106**, 854; *J. B.* **1888**, 614). — L. in $ZnCl_2$-Lsg., O. UNGER (*D. R.-P.* 171467, 8. 3. 1904); swl. in h. Nach längerer Berührung und gelindem Kochen erhält man beim Erkalten der Fl. feine stark glänzende Nadeln, deren Zus. größtenteils einer Verb. von $3ZnO,ZnCl_2$ mit $ZnCl_2,PbO$ entspricht. ANDRÉ. — L. in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (Unterschied von Pb_3O_4), D. WOODMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 339), zu $PbO,2Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [ältere Angabe]; zu letzterem nicht bei Darst. des offizinellen Bleiessigs. KUBEL (179).

Löslichkeit in organischen Stoffen. — S. S. 197.

Löslichkeit in Schmelzen. — Gut l. in schm. NaOH. Dadurch wird die anodische Polarisierbarkeit von C in NaOH nicht beeinflußt. P. BECHTEREFF (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 864). Wl. in NaCl. O. SCHOTT (*Beiträge zur Kenntnis der unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* **1881**; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 611); H. HOUBEN (*Metall.* **9**, (1912) 592; *Sprechsaal* **46**, (1913) 38). Beim Erkalten der Schmelze scheidet sich PbO in Tropfen ab. SCHOTT.

ε) *Sonstiges Verhalten.* — Gegen Schwefel und seine Verbindungen. — Erhitzen mit S verwandelt teilweise in PbS unter Entw. von SO_2, [ältere Angabe]; mit S und W. im zugeschm. Rohr in PbS und $PbSO_4$ unter Entbindung von 15.8 Kal. auf 1 Mol. PbO. J. R. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, 58; *J. B.* **1887**, 393). NH_4SH bildet PbS und NH_3, E. PRIWOZNIK (*Ber.* **6**, (1873) 1291), F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **100**, 857; *J. B.* **1885**, 409); CS_2 gut krist. PbS und SO_2 sowie CO_2. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **107**, 911; *J. B.* **1888**, 536). — Metallsulfide werden beim Zusammenschm. mit überschüssigem PbO zerstört, teils unter B. von Sulfat, wie BaS, teils unter Verflüchtigung von SO_2, wie die der Schwermetalle. Entweder vereinigt sich das Metall der Sulfide mit dem Pb, oder es schmilzt als Oxyd mit einem Teil der PbO zusammen, während sich reines Pb abscheidet. Bei weniger PbO entsteht neben dem Pb auch PbS, und es bleibt ein Teil des anderen Metallsulfids unzers., der mit dem Metalloxyd und mit dem übrigen PbO zu Schlacke oder einem Glase zusammenschm. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 244). Ein inniges Gemenge von CaS und PbO färbt sich schon bei gewöhnlicher Temp. mit der Zeit hellgrau durch B. von PbS. Beim Erhitzen kommt es zum Glühen. Die M. wird beim Erkalten grau bis grauschwarz. Erhitzt man sie (Abrösten des PbS) weiter, so verflüchtigt sich etwas SO_2, und es bilden sich PbO und $CaSO_4$. P. RICHTER (*Chem. Ztg.* **32**, 632; *C.-B.* **1908**, II, 835). — SO_2 bildet PbS und $PbSO_4$, R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* **40**, (1907) 2185), bringt PbO bei beginnender Rotglut zum schwachen Aufglühen unter B. von PbS und $PbSO_4$, schließlich (nach 3 Wochen) von reinem $PbSO_4$, das sublimiert und sich in dem heißern Teil des Rohrs (PbS im kältern) absetzt. Daneben entstehen (wohl aus Pb und SO_2) S und SO_3 in kleinen Mengen. D. LL. HAMMICK (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 383). SO_2 bildet mit schm. PbO basische Sulfate. R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle* **1909**, 179). — Festes SO_3 wirkt auf erhitztes PbO unter weißem Leuchten. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 707). [S. a. unter $PbSO_4$.] — $(NH_4)_2S_2O_8$ liefert PbO_2. A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Compt. rend.* **137**, 130; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 868; *C.-B.* **1903**, II, 546).

Gegen Halogene und ihre Verbindungen. — [S. a. Abschnitt δ).] — Trocknes Cl führt beim Erhitzen sehr leicht und vollständig in $PbCl_2$ über. WEBER (*Pogg.* **112**, 619; *J. B.* **1861**, 148). Bei der Einw. eines Gemenges von Cl und Luft entstehen $Pb_{12}O_4Cl_{21}$ und Pb_8OCl_{16}. Reines Cl gibt Pb_4OCl_7. C. F. CROSS u. S. SUGUIRA (*J. Chem. Soc.* **33**, 405; *J. B.* **1878**, 290). Wss. Cl bzw. Br bilden PbO_2 und $PbCl_2$ bzw. $PbBr_2$. LÖWIG. In CCl_4 gel. Cl

reagiert bei 100° unter B. von PbO_2 und $PbCl_2$. A. MICHAEL u. A. MURPHY jr. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910**, II, 1865). Br liefert in Ggw. von Luft graues $Pb_4O_2Br_5$, sonst hellbraunes kristallinisches $Pb_7O_2Br_{11}$; J und Luft gelbes $Pb_9O_3J_2$, D. 7.81; reines J orangegelbes $Pb_9O_6J_4$. CROSS u. SUGUIRA. — Beim Verreiben mit NH_4Cl entstehen NH_3 und $PbCl_2$. W. OECHSNER DE CONINCK u. L. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 713). Die bei gewöhnlicher Temp. langsame Rk. zwischen NH_4Cl und PbO ist von einem Verbrauch von 12.9 Kal. begleitet. Trotzdem wächst in der Leere der Gasdruck langsam und hört bei 15° erst auf, wenn der atm. Druck nahezu erreicht ist. Trotz der B. eines von der Wärmeentw. von 3.3 Kal. begleiteten Oxychlorids bleibt die Rk. endothermisch. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **100**, 857; *J. B.* **1885**, 409). Bei Einw. von PbO auf NH_4Cl beträgt der NH_3-Druck nach ISAMBERT (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1313):

bei t°	17.5	24·2	29.7	36.3	42	48.9
mm Hg	296	377	469	599	733	926

NaCl wird in Ggw. von W. in NaOH umgesetzt, SCHEELE; namentlich in verdünnteren Lsgg. In diesen ist (OH)' : Cl' bei 18° 1.02, 48° 0.75, 74° 0.58. E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 165). Das verriebene Gemenge mit NH_4Br bzw. NH_4J liefert unter starkem Druck $PbBr_2$ bzw. PbJ_2. OECHNER DE CONINCK u. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 800). Mit KJ reagiert PbO langsamer als $PbCl_2$ [s. dieses]. E. P. PERMAN (*Chem. N.* **88**, 197; *C.-B.* **1903**, II, 1101). — $KClO_3$ liefert unterhalb seiner normalen Zersetzungstemp. KCl und PbO_2. G. L. FOWLER u. J. GRANT (*J. Chem. Soc.* **57**, 272; *J. B.* **1890**, 446).

Gegen Phosphor-, Bor- und Kohlenstoffverbindungen. — Erhitzen mit überschüssiger H_3PO_4 bildet Bleitetrametaphosphat. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 353; *J. B.* **1849**, 241). — Mit B_2O_3 im Schmelzfluß entstehen bei höherer Temp. klare homogene Schmelzen. Beim Abkühlen tritt Entmischung ein unter Emulsionsbildung. Das Verhalten gleicht dem von Phenol und Wasser. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, 225; *C.-B.* **1904**, II, 399). — Von CO_2 werden in der Kälte nicht viel, bei 100° nur Spuren aufgenommen. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* **42**, 417; *C.-B.* **1903**, II, 634). S. a. RENTZSCH u. FÖRSTER (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 180; **82**, (1861) 317).

Gegen Metallverbindungen. — Bei der Einw. von Na_2O_2 auf mit W. zu einem Brei angerührten PbO entsteht weißes kristallinisches $Na_2PbO_3,4H_2O$. M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* **232**, 223; *J. B.* **1894**, 522). — Wird ein Gemisch von SiO_2 und PbO einige Zeit auf Rotglut erhitzt, so findet Verb. statt, ohne daß das Gemisch fl. wird. T. W. HOGG (*Rep. Brit. Assoc.*; *J. Soc. Chem. Ind.* **8**, (1889) 684). Zusammenschmelzen von PbO mit Bergkristall in mol. Verhältnissen liefert bei 700° bis 800° Silikate. Diese sind Lsgg. von PbO im Bleiglase. Die Löslichkeit der PbO im Glase wächst mit der Temp. Beim Abkühlen scheidet sich das PbO allmählich aus unter Entbindung von Wärme. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* **4**, (1907) 647; *C.-B.* **1908**, I, 494). Quarzglas wird von den Dämpfen stark angegriffen. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 4775). Silikate lassen sich mit PbO aufschließen. R. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 460; *C.-B.* **1911**, I, 756). Die Schmelzbarkeit des Glases wird durch 4 bis 8% PbO proportional der Menge erleichtert. V. VESELY (*Arch. physik. Chem. d. Glases u. d. keram. Massen* **1**, 33; *C.-B.* **1912**, II, 1853). Die Silikate des Glases werden von geschm. PbO schon unterhalb der sichtbaren Rotglut stark angegriffen. Schreibt man mit PbO auf einer Glasplatte und erhitzt letztere, so zeigt sich nach ungefähr 1 Stde. das Glas an den bedeckten Stellen deutlich angegriffen. Bei ausgesprochener Rot-

glut sehen die Stellen wie beim Aetzen mit trockenem KFl aus. Eine kaum zur sichtbaren Rotglut erhitzte Glasplatte ist außerordentlich empfindlich gegen die geringste (durch die empfindlichste Wage nicht nachweisbare) Spur von PbO. Zeichnet man auf einer Glasplatte oder einem Pt-Blech mit PbO, legt darüber so dicht wie möglich eine polierte Glasplatte, ohne daß eine eigentliche Berührung stattfindet, und erhitzt auf sichtbare Rotglut wenigstens 1 Stde., so erhält man auf der oberen Platte die verkehrte Zeichnung der unteren. HOGG. Die Lsg. greift Glas an, bei längerm Schütteln bei 25° und 40° so stark, daß es wie durch HFl geätzt erscheint. PLEISSNER (395). Feuerfeste Steine werden von PbO-Dämpfen stark angegriffen [hüttenmännische Erfahrung]; Spinellmassen ($3MgO,Al_2O_3$) wenig. [S. a. unter c[2]), S. 190.] KOHLMEYER (449). — Alund, Asbest, Porzellan, Fe, Ni, Ag werden von schm. PbO schnell angegriffen. J. C. J. CUNNINGHAM (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 48). — $Cr(OH)_3$ liefert beim Erhitzen im Rohr $PbCrO_4$ [s. dieses]. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 587). — CoO gibt bei 1100° bis 1300° keine Verb. J. A. HEDVALL (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 316). — Geschm. PbO löst 3 bis 6% Ag, das als Ag_2O zugesetzt wird. Sein Schmp. sinkt dadurch um 45° auf 840°. E. J. KOHLMEYER (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1079). Enthält der Fluß viel PbO, so wird bei der Ansiedeprobe weniger Ag gef. als bei kleineren Mengen. K. WILLIAMS (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, (1910) 406; *C.-B.* **1911**, I, 847). — Pt wird bei 1000° bis 1175° etwas gel. (bis 3%), E. J. KOHLMEYER (*Met. Erz* **10**, (1913) 451); von schm. PbO langsam angegriffen. CUNNINGHAM.

Gegen organische Stoffe. — [In alphabetischer Anordnung.] — Benzoylierte Cyanhydrine: Die Verseifung durch Essigsäure wird durch Bleioxyde verhindert. J. ALOY u. CH. RABAUT (*Bull. soc. chim.* [4] **19**, (1916) 44). — Dextrin wird aus der Lsg. durch PbO adsorbiert. M. LACHAUD (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1105; *J. B.* **1897**, 190). — Fette: PbO verseift die Ester und bildet Bleiseifen. So mit direkten Dampfe auch im großen darstellbar. Durch Kochen mit H_2SO_4 entstehen eine oberste Fettsäureschicht, eine mittlere von Cl-freier Glycerinlsg. und eine unterste von $PbSO_4$. W. SCHRAUTH (*Seifensieder-Ztg.* **35**, 441; *C.-B.* **1908**, I, 1910). — Fluoren gibt mit erhitztem PbO 2 Kohlenwasserstoffe von der Zus. $C_{13}H_7$ und $C_{13}H_8$. C. DE LA HARPE u. W. A. VAN DORP (*Ber.* **8**, 1048; *C.-B.* **1875**, 661). — Formaldehyd verbindet sich beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit Bleiglätte. H. FRANZEN u. L. HAUCK (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1915) 261). Glycerin, wss., FRÉMY (*Ann. Chim.* **63**, (1817) 25), auch wasserfreies, PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **63**, (1836) 19; *Ann.* **19**, (1836) 210), löst PbO, sodaß es Bleiessig nicht fällt. FRÉMY. Ein durch Verreiben von PbO mit Glycerin erhaltener Brei erstarrt schnell an der Luft, HIRZEL, ebenso schnell unter W. und andern Fll., O. ROST (*Chem.-techn. Repert.* **1879**, I, 145), zu einer steinharten M. Diese wird von NH_3 kaum merklich, von KOH merklich, von konz. HNO_3, konz. und verd. HCl fast nicht angegriffen. Das Verkitten besorgt die Verb. $PbO.C_3H_6O_2$ [s. a. unter $3PbO,H_2O$]. TH. MORAWSKY (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 401; *Dingl.* **235**, (1880) 213). Diese bildet sich beim Verreiben in anscheinend rhombischen Kristallen, die sich strahlenförmig zusammenlagern. Die B. ist bei sehr feinem PbO in 24 Std. bei gewöhnlicher Temp., in 1 Std. bei 80° beendigt. H. E. MERWIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 390; *C.-B.* **1918**, I, 310). Solche Verbb. können zur Abscheidung des Glycerins aus Fll. dienen; werden durch H_2S, H_2SO_4, CO_2 (*D. R.-P.* 303 805, 17. 6. 1917) oder durch Erhitzen mit W. unter Druck (*D. R.-P.* 305 174, 6. 7. 1917) oder durch NaOH (*D. R.-P.* 305 175, 25. 9. 1917) zers. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. — Glykol liefert einen schmiegsamen, schnell erhärtenden Kitt. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*D. R.-P.* 302 852, 15. 4. 1917). — Kautschuk: PbO beschleunigt die Heißvulkanisation, weil in den PbO enthaltenden Mischungen infolge der Rk. zwischen PbO und H_2S (aus S und den Harzen oder anderen Verunreinigungen) eine höhere Temp. herrscht als in den Kautschukmischungen mit anderen Stoffen. E. SEIDL (*Gummi-Ztg.* **25**, 710, 748; *C.-B.* **1911**, I, 1321). Ein Teil der bei Ggw. von PbO entwickelten Wärme wird zum Vulkanisieren ver-

braucht und gelangt nicht zur Wahrnehmung. C. O. WEBER (*Gummi-Ztg.* **16**, (1902) 564). Andere Erklärungen der Wrkg. zusammenfassend bei D. F. TWISS (*J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 786). — Lackmus: Gerötetes Lackmus wird von PbO gebläut. BRENDECKE. — Leinöl: Sein Vermögen, O aufzunehmen, wird durch Kochen mit geringen Mengen PbO bedeutend beschleunigt. Bereits nach 20 Std. zeigen so behandelte Leinöle die höchste O-Aufnahme. W. LIPPERT (*Z. angew. Chem.* **1897**, 363). — Pflanzenfasern: PbO wird in alkal. Lsg. von Pflanzenfasern aufgenommen und ist dann mit W. nicht fortzuspülen. A. BONNET (*Compt. rend.* **121**, 700; *J. B.* **1895**, 197). — Phenol liefert beim Anreiben mit PbO eine Paste, die allmählich zu einer harten M. wird. PETERS. Sd. liefert eine sehr dicke Fl., die durch 1 Tropfen A. zu einer weißen M. (etwas l. in sd. A.) erstarrt. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **3**, (1841) 195; *J. prakt. Chem.* **25** (1842) 401). Sie enthält PbO,C_6H_6O. CALVERT (*Z. Chem.* [2] **1**, (1865) 531). Dieselbe Verb. und $3PbO,4C_6H_6O$ lassen sich durch Eingießen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in überschüssige Phenollsg. erhalten. RUNGE (*Pogg.* **32**, (1834) 308). Phenol (1 T.) und PbO (1½ bis 2 T.) geben bei mäßigem Erhitzen Phenolblei, bei stärkerem Spaltung. C. GRAEBE (*Ber.* **7**, 396; *C.-B.* **1874**, 311). — Zuckerlsg. liefert swl. Saccharate, je nach der Art des PbO mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Das rote PbO (also etwa die rote Bleiglätte des Handels) wirkt gepulvert nur sehr langsam, am besten bei 80° bis 90°; das gelbe PbO (erhalten aus Bleiglätte durch Erhitzen auf etwa 600° und schnelles Abkühlen; weiche, poröse, schwefelgelbe M.) weit schneller und vollkommener; es fällt schon bei gewöhnlicher Temp. In der Praxis arbeitet man mit einem Gemisch von rotem und gelbem PbO und erwärmt auf 80° bis 90° in 50%ig. Zuckerlsg. A. WOHL (*Monit. scient.* [4] **10**, 766; *J. B.* **1896**, 1014; *D. R.-P.* 90507, 21. 5. 1895; 92919 bis 92921, 30. 5. 1894; *C.-B.* **1897**, I, 1138; II, 926). Auch von den auf nassem Wege erhaltenen Arten ist lediglich die schwefelgelbe praktisch zur Entzuckerung verwendbar. A. WOHL (*D. R.-P.* 96544, 12. 7. 1895; *C.-B.* **1898**, II, 458). Die Löslichkeit des unreinen wird durch Alkali- oder Erdalkalioxyde erhöht. Aus der Lsg. ist das PbO (ZnO bleibt ungel.) durch Dialyse oder Fällungsmittel abscheidbar. J. BABÉ u. W. WITTER (*D. R.-P.* 198072, 4. 9. 1906). — [S. a. S. 161 u. S. 163.]

c[4]) *Zusammensetzung:*

			BERTHIER.	DÖBEREINER.	VAUQUELIN.	J. DAVY.	BERZELIUS.	BUCHHOLZ.
Pb	207	92.82	93.3	93.02	93	92.85	92.828	92.59
O	16	7.18	6.7	6.98	7	7.15	7.172	7.41
PbO	223	100.00	100.00	100.00	100	100.00	100.000	100.00

Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Natronkalk nach (2) unter b[1], α) 91.3, 91.1% Pb (ber. 92.82); nach (7) unter b[1], β) 92.7 Pb (0.17 H_2O). PLEISSNER (393, 395). Durch Schm. von $3PbO,H_2O$ mit KOH von GEUTHER erhaltenes rotes krist. PbO enthielt in 3 Proben 0.7, 1.5 u. 1.2% K_2O; 2.9, 5.5, 7.5 PbO_2. O. LUEDECKE (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 82).

Natürliche Bleiglätte aus Mexico mit 92.40% PbO, 1.38 CO_2, 4.85 Fe_2O_3, 0.14 SiO_2, 1.23 S und Verlust. PUGH. — Mercks PbO ist 99.2%ig, durch etwas SiO_2 und Fe verunreinigt, WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* **4**, (1907) 648; „pro analysi" enthält etwas (0.9%) CO_2. E. J. KOHLMEYER (*Met. Erz* **10**, (1913) 452). — Technische Bleiglätte kann Pb_3O_4. J. GAUDIN (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, 28; *C.-B.* **1897**, II, 427); Ag, Au und Pt, F. MICHEL, J. LOEWY (*Chem. Ztg.* **39**, 6, 287; *C.-B.* **1915**, I, 337, 1252) enthalten. In 12 Proben gef. metallisches Pb, Fe, Cu, Carbonate. J. ST. REMINGTON u. R. F. HARTLEY (*Pharm. J.* [4] **28**, (1909) 670). Verunreinigt durch $CaSO_4$. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm. Chim.* [5] **3**, (1874) 397). Zum Füllen von Akkumulatorengittern bestimmte Glätte darf höchstens 0.006% Cl enthalten. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1674). Bräunlichgelbes PbO des Handels verdankt seine Farbe nicht der Beimengung eines höhern Oxyds, sondern der Ggw. einer andern Abart. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 267).

B. *Wasserhaltig.* a) *Allgemeines.* — Bei Zusetzen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu NH_3, NaOH oder $Ba(OH)_2$ entsteht zunächst wohl $Pb(OH)_2$, das aber beim Abscheiden aus der Lsg. zerfällt in das weniger l. $Pb_3O_2(OH)_2$ (in

der Kälte) oder in PbO (in der Hitze). In dem System PbO + H_2O ist bei 100° nur PbO als Bodenkörper beständig. Der Uebergang von $Pb_3O_2(OH)_2$ darin kann auch bei tiefern Tempp. durch Belichtung, durch Uebersättigung der Lsg. mit O, vielleicht auch noch durch andere Mittel ausgelöst werden. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 398). — Tropft man bei 25° wss. KOH in W., in dem gefälltes Bleihydroxyd aufgeschwemmt ist, derart, daß dieses nie in Berührung mit konz. KOH kommt, und schüttelt, so löst sich das Bleihydroxyd anfangs in wachsender Menge mit zunehmender Konz. an KOH als PbO,H_2O. Bei etwa 250 g K_2O in 1 l W. nimmt die Löslichkeit plötzlich vorübergehend ab, weil dem PbO,H_2O W. entzogen wird. Sie steigt dann wieder regelmäßig, aber weniger schnell als im Anfang, indem $3PbO,H_2O$ in Lsg. geht, das in der Aufschwemmung in durchsichtigen mkr. Kristallen erscheint. Bei etwa 400 g K_2O in 1000 g W. tritt ein zweiter plötzlicher Abfall in der Kurve ein, dem ein weiterer allmählicher Anstieg folgt. Mit diesem Abfall ist ein Gelblichgrauwerden des Bleihydroxyds und der Verlust des sämtlichen H_2O verbunden, sodaß sich zuletzt PbO löst. Dieses bildet sich auch bei mehrtätigem Stehen der Aufschwemmung in 40 %ig. KOH und in einigen Min., wenn man plötzlich 40 %ige KOH mit dem in wenig W. verteilten $Pb(OH)_2$ mischt, wegen der geringen Temp.-Erhöhung. Aehnliche Erscheinungen treten beim Zusetzen von KOH zu Bleisalzen auf. $3PbO,H_2O$ erscheint in mkr. Kristallen umso besser, je konzentrierter die Lsg. an KOH wird, wenn die Konz. nicht gegen 380 g K_2O auf 1 l W. bei 18° übersteigt. [Ueber Verwendung höherer Tempp. s. unter b); s. a. unter PbO, S. 193.] A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 123, 126 [II]).

b) $6PbO,H_2O$. [?] — Als Hydroplumbit in sehr kleinen, vielleicht hexagonalen Kristallen auf Bleiglanz und Cerussit aus Leadhills (oder Cumberland). — Man läßt den aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch NH_3 fallenden Nd. sehr lange unter W. stehen. — Rhombische Kristalle. M. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 8, (1889) 200; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 38, (1889) 250).

c) $3PbO,H_2O$. *Bzw.* $Pb_3O_2(OH)_2$. — 1. Aus blankem Pb, das der Wrkg. von reinem W. und CO_2-freier Luft ausgesetzt ist, in weißen Flocken. BONSDORFF. [S. a. S. 95 u. unter f).] W., das sehr reich an O ist, bildet grünlichgelbes PbO. PLEISSNER. — 2. α) Man tröpfelt Bleizuckerlsg. in überschüssiges NH_3, bis der Nd. bleibend wird, wäscht aus und trocknet bei gelinder Wärme. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, (1830) 338). β) Ebenso aus $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. Waschen bei Luftabschluß; Trocknen in der Leere bei 15°. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 66, (1837) 49; *J. prakt. Chem.* 12, (1837) 484). — 3. Man mischt 100 Vol. der bei 15° bis 16° gesättigten Lsg. des krist. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ in einer verschließbaren Flasche mit 50 Vol. ausgekochtem und erkaltetem W. sowie mit einem Gemenge von 20 Vol. NH_3 und 30 Vol. ausgekochtem W. und läßt bei 20° bis 25° stehen. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 302). — 4. Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder ein anderes Bleisalz durch KOH oder NaOH, MITSCHERLICH; kocht den Nd. nach dem Abgießen der Fl. noch längere Zeit mit KOH und trocknet bei 100°. MULDER (*J. prakt. Chem.* 19, (1840) 79). [S. a. unter a).] Selbst überschüssiges KOH fällt, auch in der Wärme, aus $Pb(NO_3)_2$ oder Bleiacetat basisches Salz. WINKELBLECH. Ziemlich CO_2-frei, wenn man umkrist. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in CO_2-freiem W. löst, etwas von dieser Lsg. mit NaOH mehrere Tage stehen läßt, schnell durch Asbest filtriert, das Filtrat mit der übrigen $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mischt und den Nd. mit CO_2-freiem W. wäscht. R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2347; *J. Franklin Inst.* 178, (1915) 492). Gleichgewichtskonstante für

$\frac{[PbCl_2][KOH]_3}{[KCl]_2} = 0.00076$ bzw. 0.00071, für $\frac{[Bleisalz]\,[NH_3]_2}{[NH_4\text{-}Salz]_2} = 0.0081$ bzw. 0.0087, beim Fällen mit Methylamin 0.0066. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **68**, 421; *C.-B.* **1910**, II, 1869). In der Kälte außer durch Alkalihydroxyde auch durch $Ba(OH)_2$, sonst wie PbO [S. 185], aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Aus $Pb(NO_3)_2$ fällt durch $Ba(OH)_2$ weißes käsiges Nitrat (mit 84.4% Pb), aus $PbCl_2$ gelbes Bleioxychlorid. Pleissner (396). — 5. Man elektrolysiert Alkalisalzlsg. [s. a. S. 135 u. bei Bleiweiß] zwischen Pb-Anode und Pt-Kathode unter Umrühren. R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 436; *J. B.* **1897**, 710). Damit sich an der Kathode nicht Bleischwamm abscheidet und beim Abfallen das Hydroxyd verunreinigt, wird eine Kathode aus einem Oxyd (z. B. CuO) genommen. W. Hartmann (*D. R.-P.* 139068, 21. 10. 1900; *C.-B.* **1903**, I, 545). Oder man setzt bei der Elektrolyse 15%ig. $NaC_2H_3O_2$-Lsg. zwischen die Elektroden nicht völlig bis zum Boden der Zelle reichende isolierende Wände. H. Sjögern (*D. R.-P.* 152227, 30. 7. 1903; *C.-B.* **1904**, II, 574). — 6. Bleihüttenrauch wird in einer wagerecht liegenden Kugelmühle mit konz. NaOH-Lsg. gemahlen. S. Hughes (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 262; *C.-B.* **1912**, II, 391). — 7. Man erhitzt die Aufschwemmung gleicher Mol. $PbSO_4$ und $Ca(OH)_2$ in W. unter Rühren, bis die Fl. neutral reagiert und schlämmt das $CaSO_4$ ab. W. B. Priest (*Engl. P.* 17145, 8. 9. 1894; *C.-B.* **1896**, I, 1148). — 8. Man elektrolysiert $NaNO_3$-Lsg. bei niedriger Spannung (1 bis 6 Volt) unter Einhüllen der Kathode mit einer Anode aus Bleiglanz, der in reduzierender Atm. geschm. und in Stäbe gegossen worden ist. Th. G. Timby (*Am. P.* 1056382; *Met. Chem. Engng.* **11**, (1913) 292; *Glückauf* **51**, (1915) 1218). — 9. Durch Einw. von wasserhaltigem PbO_2 [Näheres dort] auf wss. J-Lsg. Die Rk. verläuft sehr langsam und liefert eine mit $PbCO_3$ verunreinigte Verb. A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 240 [I]). — 10. In Kristallen [s. a. unter a)]: Man sättigt mit gefälltem Bleihydroxyd eine Lsg. von 100 bis 300 g K_2O in 1000 g W., die umso höher erhitzt ist, je verd. sie ist, und filtriert heiß. Ditte (II, 126).

Weißes Pulver. U. Mk. nach (1) eisähnliche Kristalle. Die Flächenkristalle, die sich namentlich an der Oberfläche des W. bilden, sind eine Art Uebergang zu den langsam entstehenden Vollkristallen. M. Traube-Mengarini u. A. Scala (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, (1910) 240). Nach (2, α) wasserhelle vierseitige Säulen, nach (2, β) durch Vereinigung von 4 Oktaedern gebildete Sternchen, nach (3) regelmäßige stark lichtbrechende Oktaeder, Payen; nach (9) durchsichtige Flitter, Ditte (I, 240); nach (10) weiße durchsichtige hexagonale Prismen, in denen häufig 3 Flächen viel mehr als die parallelen entwickelt sind; D^0 7.592 (ber. 7.559, wenn PbO = 9.1699). Ditte (II, 126). Kann in bestimmten Kristallen, die von Nadeln zu anscheinend schiefen Würfeln wechseln, gefällt werden. Die Größe nimmt zu mit der Verd. der Lsgg. und der Temp. (0.001 mm Durchmesser aus n. Lsg. bei 20°; 0.007 aus n/4. Lsg. bei 20°, 0.015 bei 70°; 0.037 aus n/16. Lsg. bei 20° und 60°). R. St. Owens (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **25**, (1914) 481; *J. Phys. Chem.* **18**, (1914) 461). — Reagiert alkal. gegen Lackmus, Berzelius (*Pogg.* **25**, (1832) 396); auch Phenolphthalein und Jodeosin. Letzteres gibt beim Neutralisieren mit HCl einen schärfern Farbenumschlag als die beiden erstern. Pleissner (388). Ist etwas schwächer basisch als $Mg(OH)_2$, W. Biltz u. Fr. Zimmermann (*Ber.* **40**, (1907) 4979); stärker basisch als $Zn(OH)_2$ und $Be(OH)_2$. Die basische Konstante des schwächern [OH]' ist 3090×10^{-11}. J. K. Wood (*J. Chem. Soc.* **97**, 878; *C.-B.* **1910**, II, 189). — Sonnenlicht führt im zugeschm. Rohr in W. an den getroffenen Stellen, 3stündiges Erhitzen auf 100° im Rohr vollständig in orangegelbe Flitter von PbO über. Pleissner (398). Sonnenlicht färbt allmählich, viel langsamer als das honiggelbe PbO [S. 191]. Ditte (II, 128). — Behält noch etwas über 100° sein H_2O und seine Farbe. Mitscherlich. Die Abgabe von H_2O beginnt bei 130° und wird bei 145° vollständig. Payen (*J. prakt. Chem.* **17**, (1839) 197). —

Ll. in beträchtlicher Menge in h. und k. Wasser. J. SEHNAL (*Compt. rend.* 148, 1394; *C.-B.* 1909, II, 586). Löslichkeit bei 18° 0.4 Millimole Pb/l, KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* 1897, 90); 0.45 (93.3 mg = 100.5 mg PbO), ber. aus 27.3 spez. Leitvermögen ($\varkappa \times 10^6$), PLEISSNER (397, 402); bei 19.96°, ber. aus dem spez. Leitvermögen 29.9, 0.092 Millimole Pb oder 20.6 mg PbO/l. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 521). Die Berechnung liefert wegen der unzureichenden Kenntnis der Natur des ternären Elektrolyten unzuverlässige Ergebnisse. PLEISSNER (402). Ionenlöslichkeit 1×10^{-4}. BILTZ u. ZIMMERMANN. Kristalle unl. in Wasser. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA. — Ist gleichzeitig Base und Säure. Das mol. Leitvermögen bei 18° ergibt folgende Dissoziation nach I. $Pb(OH)^{\cdot} + OH'$ bzw. II. $Pb^{\cdot\cdot} + 2OH'$:

mg Pb/l		93.3	106.0	111.4	124.4	131.4
Millimole/l		0.450	0.512	0.538	0.601	0.633
μ		60.5	60.3	59.1	57.6	57.6
Dissoziationsgrad %	I.	27.0	26.9	26.4	25.7	25.7
	II.	12.9	12.8	12.5	12.2	12.2
Dissoziationskonstante	$K \times 10^5$ I.	4.50	5.07	5.10	5.35	5.62
	$K \times 10^{10}$ II.	20.0	25.2	25.3	29.9	33.4

[Vgl. unter PbO, S. 193.] Der größte Teil des $Pb(OH)_2$ zerfällt also nach $Pb(OH)^{\cdot} + OH'$. Bleihydroxyd ist im wesentlichen einwertige Base mit der ungefähren Dissoziationskonstanten 4×10^{-5}, also von der Stärke des NH_4OH. Die Schätzung des Dissoziationsgrades von Böttger zu 66 bis 70% ist falsch. PLEISSNER (399). Die Dissoziation ist in einer 0.262 Millimol/l Bleihydroxyd enthaltenden Lsg. vollständig. E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 169). — Kochen mit konz. wss. KOH entwässert. BÖTTGER. L. in wss. Alkali- und Erdalkalihydroxyden zu *Plumbiten.* In gesättigten Lsgg. in Alkalihydroxyden sind auf 1 Pb 8.5 OH', wenn das Bleihydroxyd frisch gefällt, 8.8 OH', wenn es getrocknet ist. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 474). In überschüssigem, aber nicht übermäßig konz. KOH entsteht Pb(OH)(OK). G. CARRARA u. G. B. VESPIGNANI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900), II, 62). [Weiteres über die Lsgg. s. unter Pb u. K sowie Na.] — Na_2S_5 bildet PbS und $Na_2S_2O_3$; Na_2S_4 außerdem freies NaOH. H. BÖTTGER (*Ann.* 223, 342; *J. B.* 1884, 378). $Na_2S_2O_3$ kann nur durch sekundäre Einw. von S auf NaOH entstehen. A. GEUTHER (*Ann.* 226, 232; *J. B.* 1884, 378). — L. in Säuren zu den entsprechenden Salzen. [S. unter diesen die Neutralisationswärmen.] — HFl löst das gefällte nur, wenn sie schwach ist. A. JAEGER (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 22). — Alkalichloride werden unter B. von $5Pb(OH)_2,PbCl_2$ fast quantitativ zu Hydroxyden umgesetzt, zweckmäßig in verd. Lsg. (150 T. KCl oder 120 T. NaCl), die mit dem Hydroxyd (1500 T.) unter Rühren in schwaches Kochen gebracht wird. J. KERSTEN (*D. R.-P.* 255688, 31. 10. 1911). Kochen mit konz. Erdalkalichloridlsg. bildet $CaO,CaCl_2,2PbO,4H_2O$ bzw. $SrCl_2,2PbO,5H_2O$. [S. diese.] ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 359). — J wird adsorbiert; KJ umgesetzt. [Näheres unter den Bleioxyjodiden und unter Pb und K.] — Glas wird, stark bei längerm Schütteln bei 25° und 40°, angegriffen. PLEISSNER (395). — Beim Durchtränken mit $AgNO_3$-Lsg. (0.1 n.) werden Spuren von AgOH gefällt, die schwach violettbraun färben, mehr $Hg(OH)_2$ unter Gelbrotfärbung aus 0.1 mol.-n. $Hg(NO_3)_2$-Lsg., die in 1 l 5 ccm konz. HNO_3 enthält. BILTZ u. ZIMMERMANN. — Mit hydroxylhaltigen organischen Stoffen (wie Wein-, Aepfel- und Milchsäure, Glycerin, Rohrzucker) entstehen komplexe Verbb. In diesen ist die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. sehr klein. L. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 577). Glycerin bildet [vgl. a. PbO, S. 197] die Verb. $Pb.C_3H_6O_3$ in feinen Nadeln. Man mischt die h. Lsg. von 22 g Bleizucker [Bleiessig liefert $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$ und $PbO,4Pb.C_3H_6O_2$] in 250 ccm W. mit 20 g Glycerin und 15 g KOH. TH. MORAWSKI

(*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 406). Man trägt 500 g Bleihydroxyd (bei 100° getrocknet; durch Eingießen von w. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in stark überschüssiges w. NH_3) in 1 kg sd. 85%ig. Glycerin ein, rührt um, kühlt die dünnfl. M. in Eiswasser und gießt 2.5 l eiskalten A. zu. E. FISCHER u. V. TAFEL (*Ber.* **21**, (1888) 2635). Formaldehyd verbindet sich beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit frisch gefälltem Bleihydroxyd zu $C_5H_{16}O_{14}Pb_6$. H. FRANZEN u. L. HAUCK (*J. prakt. Chem.* [2] **91**, (1915) 261). [S. a. S. 144.]

			TÜNNERMANN. (2, α)	PAYEN. (3)	MITSCHERLICH. (4)	MULDER. (4)
3PbO	669	97.38	96.07	97.35	96.5	97.31
H_2O	18	2.62	3.93	2.65	3.5	2.69
$3PbO,H_2O$	687	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00

Nach (4), im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrocknet, NaOH-Fällung gef. 89.7% Pb, $Ba(OH)_2$-Fällung gef. 89.5% Pb, 3.18 H_2O (ber. 90.39, 2.63, sodaß noch 0.5% Feuchtigkeit anhaftet; für e) ber. 89.22, 3.88). PLEISSNER.

d) $2PbO,H_2O$. — 1. Durch Fällen von Bleiacetat mit KOH. SCHAFFNER (*Ann.* **51**, (1844) 175). — 2. Man setzt die durch Kochen von PbO mit konz. KOH erhaltene Lsg., nachdem sich aus ihr PbO [S. 184] abgeschieden hat, in einem kleinen Becherglas einige Wochen der Luft aus, sodaß langsam CO_2 absorbiert wird. C. LUEDEKING (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 120; *Chem. N.* **63**, (1891) 279). — Farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende und glänzende Kristalle, tetragonal, kurz, dick, Prisma mit Pyramide (1:1:0.824; Winkel 101°). An der Luft bald undurchsichtig unter B. von $PbCO_3$. Wie hier, so ändert sich auch die Gestalt nicht beim Erhitzen, bei dem PbO entsteht. LUEDEKING. — Gef. 96.40% PbO, 3.60 H_2O (ber. 96.12, 3.88). SCHAFFNER. Die Unters. ergibt die Zus. in vollkommener Reinheit. LUEDEKING.

e) PbO,H_2O, bzw. $Pb(OH)_2$. — Ist eine sehr schwache Säure. Nur in den *Plumbiten* $MeHPbO_2$ bekannt. — S. S. 95 u. unter a) und c).

f) *Wäßrige Lösungen und kolloides Bleihydroxyd.* — Blankes Pb liefert in Ggw. von W. und CO_2-freier Luft eine Lsg. von PbO, die Lackmus bläut, Curcuma schwach rötet, durch H_2S gebräunt und durch H_2SO_4 und mehrere Salze weiß gefällt wird. Sie entsteht auch in der Leere. Der Luft-O wirkt schnell auf das gel. Pb ein. Das W. wird nach vorübergehender Trübung wieder vollständig klar. Der weiße Nd. wird nicht am Pb selbst, sondern eine kleine Strecke davon sichtbar. Der dazwischen liegende „tote" Raum dürfte von kolloider Lsg. erfüllt sein. [Einzelheiten siehe S. 95.] In einer verd. Lsg. von Elektrolyten, z. B. einer 0.25%ig. Lsg. von KNO_3, bildet sich eine erheblich dickere weißliche Schicht auf dem Pb als in dest. W. Neben den sechseckigen Kristallen entsteht ein amorphes Gerinnsel, das Spuren des Elektrolyten zu enthalten scheint. In einer konzentrierteren Lsg. vermehrt sich der anfangs gebildete Nd. nicht. Andere Salze, wie Na_2SO_2 und NaCl, hemmen die B. des Nd. schon in weit kleineren Mengen. Ggw. von viel CO_2 kann die Form der Kristalle stark abändern und die kleinern wieder lösen. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Atti dei Linc.* [5] **19**, II, 505; *Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, 246; *C.-B.* **1910**, II, 14; **1911**, I, 281). — Beim Aufsteigen in Filtrierpapier adsorbiert dieses Bleihydroxyd vor andern Lösungsbestandteilen. V. KOHLSCHÜTTER mit E. FISCHMANN (*Ann.* **387**, (1912) 116). — Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Bleihydroxyd: Man fügt bei der Darst. von $Th(NO_3)_4$ überschüssiges Bleihydroxyd oder $PbCO_3$ hinzu, wodurch $Th(OH)_4$ fällt, während $Pb(NO_3)_2$ in Lsg. bleibt, und scheidet aus der (ohne Ueberschuß) an Hydroxyd gesättigten Lsg. durch Konz. und Zusatz von A. $Pb(NO_3)_2$ aus. Die so bleibende kolloide Lsg. von saurer Rk. (Trockenrückstand kleine glänzende, glasartige Lamellen, ll. in W. und A.), gibt die Rkk. des Pb und nicht die typischer Kolloide. B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 636; *C.-B.* **1908**, I, 798).

III. Blei(2)(4)-oxyde, Plumboplumbioxyde. A. *Allgemeines.* — 1. Durch Entziehung von O entsteht aus PbO_2 nicht Pb_3O_4, sondern es bilden sich feste Lsgg., deren Zus. bei 361° zwischen PbO_2 und $PbO_{1.36}$ ($PbO_{1.38}$ bei 381°) wechseln kann, und die gegenüber Mennige metastabil sind. $PbO_{1.47}$ ist olivengrün bis bronze, die Farbe der andern Oxyde braungelb, heller mit abnehmendem O-Gehalt. W. Reinders u. L. Hamburger (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 83). — 2. Die Darst. durch Zers. von PbO_2 oder durch Anlagerung von O an PbO gibt nicht so gleichförmige Prodd. wie die nasse nach Wickelblech [s. Pb_2O_3]. Man setzt zu $Pb(C_2H_2O_2)_2$ NaOH bis zum Wiederlösen des Nd. und oxydiert mit NaClO. Die Farbe der Prodd. schwankt, je nach der Menge des benutzten NaClO, von gelb (1.41 bis 1.52 At. O) bis braun (1.52 bis 1.71 At. O). Die der gelben Oxyde bleibt ungeändert bei k. Waschen und Trocknen bei Zimmertemp. im Vakuumexsikkator; wird braun durch sd. W. und Trocknen bei 100°. Reinders u. Hamburger (91).

B. **Pb_4O_5** [?] — Ist ein Bestandteil der Mennige des Handels. [Vgl. S. 211.] A. P. West (*Philippine J. Sci.* [A] 8, (1913) 429; *C.-B.* **1914**, II, 508; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 3125). Die meisten Handelssorten entsprechen dieser Formel, Mulder (*Scheikund. Onderzoek.* 5, 410; *J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 438), wenn beigemengtes PbO durch längeres Digerieren mit w. 10 bis 12%ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. entfernt worden ist. J. Loewe (*Dingl.* **271**, (1889) 116). Diese Zus. hatten zufällig in einem Mennige-Brennofen entstandene rote Kristalle. Houton-Labillardière (*Ann. Chim. Phys.* **35**, (1827) 96). — Gef. 25.4 bis 25.7% PbO_2. Loewe. — S. a. S. 210. — Konstitution s. bei G. Kassner (*Arch. Pharm.* **228**, (1890) 177).

C. **Pb_3O_4**. *Mennige, Minium, rotes Bleioxyd, Rotblei, Bleiperoxydul.* Bzw. *Bleiorthoplumbat.* $Pb_2(PbO_4)$. — Schon im frühen Altertum bekannt und benutzt. [Vgl. S. 2.] — Möglicherweise PbO und PbO_2 in fester Lsg. C. A. Klein (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* 2, Nr. 8, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A. 471). — Konstitution:

$$Pb\begin{cases} O\cdot Pb:O \\ \quad\quad | \\ O\cdot Pb:O \end{cases}$$

, L. Marino (*Gazz. chim. ital.* **39**, (1909) I, 639; *Z. anorg. Chem.* **62**, (1909) 173); $PbO_2 = Pb = O_2Pb$. Kassner (176). — Als Bleiorthoplumbat auch von A. Hutchinson u. W. Pollard (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 226) betrachtet.

a) *Vorkommen.* — In der Natur, oft noch in der Form des weißen Bleispats oder Bleiglanzes, aus dem es sich bildete. Vgl. Nöggerath (*Z. d. Geol. Ges.* 6, (1855) 693). Entsteht vielleicht besonders in Ggw. ozonreicher Luft. Milbauer (V, 588). Auf Bleiglanz in amorphen Kugeln sitzende Mennige auf einer Halde der Grube Silberleithen bei Biberwier (Tirol) ist aus PbS wohl durch Verwitterung zu $PbCO_3$ und $Pb(OH)_2,2PbCO_3$, Uebergang des letztern bei höherer Temp. in PbO und dessen Einwirkung auf $PbCO_3$ entstanden. E. Dittler (*C.-B. Miner.* **1916**, 521).

b) *Bildung und Darstellung.* b[1]) *Im Kleinen.* — 1. Man streut Bleispäne auf W. und stellt, lose bedeckt, monatelang hin. Nach vorausgegangener B. von Bleihydroxyden und wasserhaltigem basischen Carbonat entsteht Mennige, besonders auf den der Luft ausgesetzten Flächen des Pb. Ebenso zeigen sich Zeichnungen mit Pb auf Papier nach 20 Jahren gerötet. v. Bonsdorff (*Pogg.* **41**, (1837) 313). Vgl. Nöggerath (*Jahrb. Miner.* **1847**, Heft 1; *J. B.* **1847/48**, 1160); Levol (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, 196; *J. B.* **1854**, 361; *J. Pharm. Chim.* [3] **34**, 358; *J. B.* **1858**, 187). So konnte, vielleicht weil die Stadtluft im Gegensatz zur Seeluft zu schwer oxydierte, nur basisches Bleicarbonat erhalten werden. Milbauer (V, 588). Bildete sich [vgl. S. 106] aus Pb, das in Zement lagerte, neben PbO bei Zutritt von Feuchtigkeit. Kohlmeyer (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 993). — 2. Schwammblei (elektrolytisch erhalten) wird am besten bei 450° bis 470° in ausgezeichnete, tief rote Mennige übergeführt, langsamer als geschm. Pb, langsamer als nicht geschm. PbO, der Schwamm aus alkal. Bade schneller als der aus essigsaurem. Der Schwamm kann durch wiederholtes Befeuchten mit W. und Erhitzen auf 50° bis 60° teilweise in $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$ übergeführt werden. Gewöhnliches und

zerstäubtes Pb lassen sich (gegen 450°) in einem Arbeitsgange nur in den feinsten Teilen vollständig in Pb_3O_4 verwandeln. O. W. Brown u. A. R. Nees (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870). — 3. Na_2O_2 reagiert mit geschm. Pb sehr heftig. Die Rk.-Wärme schm. die kirschrote Masse. J. A. Wilkinson (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 705). — 4. Durch Zn gefälltes und ausgewaschenes Pb bedeckt sich in einem lufthaltigen Kolben unter den Einfluß von Dämpfen des wss. NH_3 bald mit einem rötlich-gelben Ueberzug von $PbCO_3$ und Mennige. Schönbein (*J. prakt. Chem.* 74, 323; *J. B.* 1858, 186).

5. Durch gleichzeitige Einw. von Licht und O auf PbO bei gewöhnlicher Temp. wird, wenn W. wenigstens in Spuren zugegen ist, PbO zu Plumbaten oxydiert, die sich bei langer Einw. in der Zus. der Mennige nähern. Vermutlich wird der Luft-O durch das Licht ionisiert, und seine freien At. lagern sich an PbO an; wesentlich verschieden von der Autoxydation. [S. a. unter PbO, S. 191.] G. Kassner (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 696). Durch ozoniierte Luft färbt sich mit KOH oder NaOH befeuchtetes $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$ zunächst hellgelb (Verb. D.?), dann mennigerot. Die M. liefert alle für Peroxyde kennzeichnenden Rkk. Wird statt KOH W. genommen, so entstehen braune, nach der Mitte zu dunklere bis schwarze Ueberzüge. J. Milbauer (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 588 [V]). — 6. Bei längerem dunklen Glühen des PbO an der Luft [ältere Angabe]; beim Erhitzen auf 450°. Jacquelain (*Compt. chim.* 1851, 1; *J. prakt. Chem.* 53, (1851) 151). Bildungswärme aus PbO und O bei 550° [!] 35926 (35954) cal., bei 17° 33504 (ber. aus den Dissoziationsdrucken). W. Reinders u. L. Hamburger (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 82). Das Gleichgewicht $3PbO + O \rightleftharpoons Pb_3O_4$ ist von der Menge des PbO unabhängig. Die Rk. (im O- und Luftstrom in einem um die wagerechte Achse gedrehten Rohr) verläuft zuerst am schnellsten und ist unabhängig von einem O-Ueberschuß, wenig abhängig von einem Feuchtigkeitsgehalt. J. Milbauer (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 522 [I]). Bei 450° nimmt im O-Luftstrom der Gehalt des Endprod. an Pb_3O_4 mit dem O-Gehalt zu. J. Milbauer (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1342 [II]). [S. a. unter b[2]).] Die Oxydation von PbO [s. a. bei diesem, S. 191] beginnt schon bei gewöhnlicher Temp., verläuft bei 240° unter meßbarer Aufnahme von O, steigt von 320° bis 450° langsam an unter B. hell- bis dunkelbrauner (Pb_2O_3?), wie roter Prodd., während über 450° (3 Std.) immer Mennige erhalten wird. Ein scheinbares Maximum liegt bei 550°. Aus reinem PbO [über das Verhalten von technischem s. Liebig unter b[2])] entsteht bei 480° in 3 Std. in O 19.9% Pb_3O_4, in solchem, der mit 20% N oder CO_2-freier Luft gemischt ist, 11.1%, in 40%ig. 2.8%, in 20%ig. 0.3%. Milbauer (I, 522). Die Oxydation des PbO an der Luft verläuft am schnellsten bei 500° (allotrope Umwandlung bei 580°). Ueber 550° kann bei 150 mm Pb_3O_4 nicht entstehen, weil die Dissoziationsspannung des festen Pb_3O_4 höher als 1 Atm. ist [vgl. S. 208/9]. Zwischen 636° und 830° kann O beim Erhitzen unter Atmosphärendruck von festem PbO nicht aufgenommen werden. Schm. aber bei 830° das PbO, so löst es Pb_3O_4, wobei sich dessen Dissoziationsspannung fast proportional der Verd. erniedrigt, bis die Dampfspannung des fl. Gemisches 1 Atm. beträgt. Beim Abkühlen scheidet sich festes Pb_3O_4 aus, nimmt plötzlich eine Spannung von 30 Atm. an und zers. sich. H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 791). Die günstigste Temp. ist 450° bis 470°. Gelbe Bleiglätte oxydiert sich viel langsamer als rote. Dasselbe gilt von nicht geschm. gegenüber „sublimierter“. Vorbehandlung mit W. oder verd. Tannin-, weniger mit Leim-Lsg. setzt die Schnelligkeit der Oxydation wesentlich herab. Auch D. und scheinbare D. werden etwas beeinflußt. Brown u. Nees (869, 876). Der Gleichgewichtszustand ist vom Teildruck des O abhängig. Der O geht wohl in feste Lsg. mit PbO. Vorwärmen des Gases hat wenig Einfluß auf die B. von Pb_3O_4. Verunreinigungen des PbO setzen meist die Rk.-Geschwindigkeit

schwach, steigende Mengen SiO_2 stark herab. Aehnlich wie SiO_2 wirkt fein zerriebener Carborund nach dem Ausglühen, umgekehrt grobkörniger. MILBAUER (I, 950). Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch Erhöhung des Drucks beschleunigt, J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1484 [III]), sodaß z. B. bei 460° in 1 Std. statt 1.2% Pb_3O_4 ohne Druck 60.2% bei 12 Atm. erhalten werden. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 97 [IV]). Sie wächst mit der Temp. ständig. Praktisch ist die Temp. durch Verringerung der Ausbeute über 460° begrenzt. MILBAUER (IV, 97). [S. a. unter b[2].] Aus dem PbO bildet sich zunächst ein höheres Oxyd (Pb_5O_8). Denn erhitzt man PbO unter 100 Atm. O-Druck auf 330°, so ist die Farbe der M. je nach der Entfernung von der Heizstelle gelb, dunkelbraun, rot. Bei 530° entsteht unter 100 Atm. Pb_3O_4 (gef. 2.3% wirksamer O, ber. 2.34). F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 18). Nach dem Verf. von JACQUELAIN erhält man aus technischem PbO ein Prod. mit 89% Pb_3O_4. Noch langsamer (in 30 Stdn. und mehr) wird reines PbO oxydiert; schneller feines, aus $PbCO_3$ oder Bleiweiß erhaltenes. Die Temp. darf, besonders gegen Ende, nicht über 470° steigen. Schneller arbeitet man bei ihr mit O unter Druck. Man erhitzt mit einem Fletcher-Rundbrenner eine sehr flache Pt-Schale auf beginnende Rotglut, breitet auf ihr $PbCO_3$ aus, rührt, kocht, wenn (manchmal erst nach einigen Stdn.) der Pb_3O_4-Gehalt nicht mehr zunimmt, mehrmals mit 10%ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. aus, dekantiert w., filtriert und wäscht mit h. W. nach. Reines Pb_3O_4. Verf. etwas langwierig. MILBAUER (V, 477).

7. Für die Darst. aus $3PbO,H_2O$ ist die beste Temp. etwa 450°. Dem Hydroxyd von der Darst. durch Elektrolyse von $NaNO_3$-Lsg. anhaftendes Nitrat verzögert die Oxydation; Lagern an der Luft beschleunigt sie, weil sich teilweise Carbonat bildet. BROWN u. NEES (870, 876). — 8. Als Ausgangsstoff ist $PbCO_3$ dem PbO vorzuziehen, wohl weil es ein besonders feines und lockeres PbO liefert. Die Bildungsgeschwindigkeit des Pb_3O_4 aus $PbCO_3$ ist vielmals größer als die aus PbO. MILBAUER (I, 960). Man erhält in 3 Std. die Höchstausbeute an Pb_3O_4 (90%), während mit reinem kristallinischen PbO der Gleichgewichtszustand nach 8 Std. noch nicht erreicht ist. MILBAUER (II, 1341). Die günstigste Temp. für die Darst. aus Bleiweiß ist 425° bis 430°. Das Gleichgewicht bei 425° entspricht über 34% PbO_2, bei 450° 32.7%. BROWN u. NEES (869). Aus amorphem $PbCO_3$ gegen 300° (in einem Bade aus KNO_3 und $NaNO_3$) in Kristallen. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 56). Ein geeignetes Ausgangsprod. erhält man beim Zerstäuben und Oxydieren von geschm. Pb in dünnem Strahl durch einen CO_2 und Essigsäure enthaltenden Wasserdampfstrahl. G. JANSEN (*D. R.-P.* 291564, 5. 3. 1911). — 9. Man erhitzt PbO mit $Pb(NO_3)_2$. ALSBURG (*Am. P.* 431026). Die B. von Pb_3O_4 erfolgt erst nach Zers. des $Pb(NO_3)_2$, wodurch die M. ungemein porös verteilt wird. MILBAUER (V, 479). — 10. Man erhitzt 4 T. PbO (aus Bleiweiß) mit 1 T. $KClO_3$ und 8 T. $NaNO_3$ (zum Flüssigmachen) in einem Ag- oder Pt-Tiegel, wobei zunächst PbO_2 entsteht, das bei weiterem Erhitzen bis zur Dunkelrotglut unter Abnahme des Aufblähens und unter Verdickung der M. in Mennige übergeht, läßt, wenn die Mennige am Rande des Tiegels sich zu zers. anfängt, erkalten und kocht mit KOH-haltigem W. aus. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 75, (1840) 108; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 38). PbO und $KClO_3$ liefern nur gegen 470° reines Pb_3O_4, darunter Gemenge mit PbO_2, darüber mit viel PbO, das durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder KOH zu entfernen ist. $KBrO_3$ verhält sich ähnlich. KJO_3 liefert kein Pb_3O_4. PbO kann durch höhere Oxyde ersetzt werden. MILBAUER (V, 478). — 11. 100%ige Mennige entsteht, wenn man ein Oxyd PbO_x mit $x > 1.33$ auf 420° oder höher erhitzt und die Dissoziation durch höhern O-Druck erschwert, z. B. aus PbO_2 bei 440° und 2 Atm. O-Druck. REINDERS u. HAMBURGER (89). — 12. Aus der h. Lsg. von Pb_5O_7 in nicht zu viel KOH beim Erkalten. BRAUNER (*Ber. Böhm. Ges.* 1885, 295; *Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). Als sehr wirksamer Katalysator führt konz. KOH schon bei

Siedehitze Pb_5O_7 fast augenblicklich in Mennige über. Reinders u. Hamburger (89). Man kocht a) konz. KOH mit einer 13 % $Pb_5O_7,3H_2O$ enthaltenden wss. Paste, dekantiert, wäscht mit h. W. und trocknet bei 110° bis zum gleich bleibenden Gew., oder verwendet b) die Lsg. von 30 g KOH in 10 ccm W. Die letztere h. Lsg. verwandelt das Pb_5O_7 schon vor dem Lösen sofort in Pb_3O_4. Verdünntere KOH-Lsgg. (1 bis 40%) liefern braune Pulver, 1%ige nach dem Waschen mit h. W. mit 2.31% wirksamem O (ber. 2.33), 10%ige mit 2.45%; 80%ige KOH-Lsg. gibt ein braunrotes Prod. Milbauer (V, 567). — 13. PbO_2 verliert bei 240° O, ein Gemenge mit PbO nimmt etwas über 240° O auf. Jacquelain. Erhitzt man in einer flachen Porzellanschale eine dünne Schicht PbO_2 auf einem Dreifuß mit einem Bunsenbrenner, so entsteht nach einigen Minuten auf dem Teil der Schale, der sich unmittelbar über dem Dreifuß befindet, Pb_3O_4. [S. a. PbO, S. 183.] J. E. Mackenzie (*Chem. N.* **99**, 146; *C.-B.* **1909**, I, 1381). Ein Gemenge von 2 Mol. PbO und 1 Mol. PbO_2 entwickelt bei 450° in verschlossenen Glasröhren wenig O und wird schön rot; ist dann völlig l. in KOH und in Eisessig. Das Gemenge wird beim Liegen plötzlich von selbst gelb und völlig unl. in KOH. Nach der Behandlung mit wss. KOH zeigt es die Zus. Pb_3O_4. Jacquelain (*Compt. rend.* **31**, (1850) 626). — 14. Aus PbO_2 und KNO_3. Man erhitzt in einem geräumigen Porzellantiegel 50 g KNO_3 langsam auf 339°, taucht in die Schmelze in einem unten geschlossenen Glasröhrchen etwas umkrist. $PbCl_2$ (Schmp. 484°), trägt in Anteilen unter fleißigem Rühren PbO_2 ein, erhitzt weiter bis zum Aufhören der O-Entw. und bis zum Schm. des $PbCl_2$, gießt in eine Porzellan- oder besser Pt-Schale, laugt nach dem Erkalten mit h. W., wäscht bis zum Verschwinden die HNO_3-Rk. und trocknet bei 110°. Reines Pb_3O_4. $KBrO_3$ und KJO_3 sind nicht brauchbar. Milbauer (V, 559). — 15. Wird eine Lsg. von Kaliumplumbat in eine Lsg. von PbO in KOH gegossen, so entsteht ein gelber Nd. [s. unter E, b)], der beim Erhitzen W. abgibt und sich in Pb_3O_4 verwandelt. E. Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 499). Die KOH muß konz., $PbO : PbO_2 = 3 : 2$ [vgl. Darst. 12.] sein. Mit steigender Verd. der KOH wird der Nd. umso brauner und nähert sich in seiner Zus. umso mehr Pb_2O_3. Das Verf. ist nicht bequem und nicht angenehm. Milbauer (III, 566). Man trägt ein gut gepulvertes Gemisch von 13 g PbO und 10 g PbO_2 (3 : 2 Mol.) in Anteilen in eine sd. Lsg. von 150 bis 200 g KOH [100 g im Original wohl Druckfehler] in 100 ccm W. ein, kocht noch einige Min. und zerreibt das ausgeschiedene Prod. einigemale mit W. Läßt man erkalten, so bilden sich übereinander 3 Schichten, die durch Schlämmen zu trennen sind: Eine rote mit 2.4% wirksamem O, eine purpurrote mit 2.3 und fast von wirksamem O freies gelbes kristallinisches Hydroxyd. Mit 100 und 20 T. KOH in 100 W. wird eine Lsg. erhalten, aus der Pb_3O_4 krist. Mit sd. KOH entsteht aus dem Gemenge 2 PbO : 1 PbO_2 bei 300 g KOH in 100 W. eine rotbraune M. mit 2.32% wirksamem O, oder beim Erkalten der abgegossenen Lsg. eine purpurrote mit 2.36% wirksamem O; bei 150 g eine purpurrote, bei 200 g eine rostbraune, bei 350 g eine rote, bei 600 g eine hellrote; aus dem Gemenge 1 PbO : 1 PbO_2 bei 300 g KOH ein grünes kristallinisches Prod. [s. unter F., S. 213], bei 200 g eine kräftige kaffeebraune Lsg.; aus dem Gemenge 1 PbO : 2 PbO_2 bei 300 g KOH eine trübe olivengrüne Lsg. und ein grünbrauner Absatz; aus dem Gemenge 5 PbO : 2 PbO_2 bei 300 g KOH eine trübe grüne Lsg. und eine geringe Menge eines roten und grünen Nd. Auch beim Verreiben von PbO_2 mit k. gesättigter KOH oder von 1 Mol. PbO_2 mit 1 Mol. PbO entsteht, ehe die M. in K_2PbO_4 übergeht, Pb_3O_4, wohl nach $K_4PbO_4 + 2K_2PbO_2 + 4H_2O = Pb_3O_4 + 8KOH$. Milbauer (V, 587). — 16. Man kocht PbO_2 mit wss. Kaliumplumbit oder 1 T. PbO_2 mit 5 T. $Pb(NO_3)_2$ und so viel wss. KOH oder NaOH, daß sich das gefällte $Pb(OH)_2$ wieder löst, bis ein braunrotes Gemenge von Mennige und wenig PbO_2 entstanden ist, und digeriert dieses nach dem Waschen mit verd. Oxalsäure. [Hier kann sich Bleioxalat beimengen.] Auf diese Art wird eine dunkler rote Mennige erhalten, die aber beim Reiben mit W. heller wird und dieselbe Zus. hat. Levol. Die Verff. liefern nur unter bestimmten Bedingungen gute Ergebnisse. Das Gemisch von Pb_3O_4 und PbO_2 entsteht nicht. Oxalsäure ist zur Reinigung unbrauchbar, weil sie auch in der Kälte Pb_3O_4 angreift. Milbauer (V, 560). —

17. Aus Ca_2PbO_4 durch Kochen mit 20 oder 10%ig. KOH und danach mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder Phenol, durch 10%ige Zuckerlsg. und andere Extraktionsmittel für PbO und CaO praktisch nicht darstellbar. MILBAUER (III, 560).

b²) *Darstellung im Großen.* — Hierbei handelt es sich entweder um die Erzeugung der gewöhnlichen Mennige, der Kristallmennige, oder um die der lockeren, helleren und feurigeren *Orangemennige* (*Pariser Rot*, *Goldzinnober*). — [S. a. unter b¹).]

α) *Darstellung von Kristallmennige.* — Bei den Römern durch andauerndes Erhitzen von Bleiweiß an der Luft. Ueber das englische Verf. der Darst. aus Pb bzw. PbO berichtet LUNGE. Vgl. MILBAUER (II, 1341). — 1. Man erhält entweder auf dem flachen Herde des Flammofens oder in Muffelöfen oder in Pfannenöfen mit mechanischen Rühr- und Wendewerken, unter öfterem Umrühren 24 Stdn. lang und länger fein gepulvertes Massicot (oder Bleiglätte) in einer höchstens bis zum dunklen Glühen steigenden Hitze. Die Bleigätte ist zu dicht und oxydiert sich sehr unvollkommen; auch das Massicot wird nach 8 Feuern, je zu 24 Stdn., noch nicht vollständig in Mennige verwandelt. Das zartere, durch Erhitzen von Bleiweiß erhaltene PbO oxydiert sich [s. a. unter b¹), S. 205] schneller und vollständiger. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **49**, (1832) 398). Die anfangs geringe Rk.-Geschwindigkeit steigert sich nach einigen Stdn. und sinkt dann langsam bis zu einem bestimmten Höchstgehalt an Pb_3O_4; 100%ig. Mennige ist auf diese Weise nicht zu erhalten. Dasselbe gilt für die Oxydation der aus Erzblei stammenden Bleiglätte im Luftstrom. Bedeutend schneller oxydiert sich „Nitritglätte" (aus den Abfällen der KNO_2-Fabrikation), namentlich, wenn man statt der sonst günstigsten Temp. von 450° bis 480° eine von 500° benutzt. Für die Oxydationsgeschwindigkeit ist nur die Herkunft des Materials, nicht die Teilchengröße maßgebend. MILBAUER (II, 1341). Die Ofentemp. soll 300° bis 350° nicht übersteigen. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1674). Einfluß von Beimengungen zum PbO: 0.1% KOH liefert ein lebhafter gefärbtes Prod. mit 2% O mehr (bezogen auf Pb_3O_4). Ag_2O verdreifacht die Ausbeute bei größerer Menge (3.2%) und niedriger Temp. (250° bis 300° (27% statt 9% Pb_3O_4) und beeinflußt den Farbton nicht ungünstig. Fe und Cu beschleunigen nicht und verschlechtern bei größern Mengen die Farbe. ZnO und Sb_2O_5 verringern die Ausbeute an Pb_3O_4. Bi_2O_3 (bis 2.4%) setzt sie unbedeutend herab und verunreinigt die Farbe durch einen Ton ins Braune. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **39**, (1915) 858). Bi-Gehalt stört. O. HERTING (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 923). — 2. Steigert man zur Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit die Temp. über die für die Ausbeute an Pb_3O_4 günstigste von 460°, läßt sie dann auf diese sinken und erhitzt weiter bei ihr, so wird das Verf. abgekürzt. Man erhält z. B. im Luftstrom bei 460° ein Prod. mit 89.9% Pb_3O_4 in 30 Stdn., ein fast gleiches (87.6%) in 9 Stdn., wenn man 4 Stdn. auf 500° und nach Sinken der Temp. auf 460° bei dieser noch 5 Stdn. erhitzt. MILBAUER (IV, 97). — 3. Man erhitzt auf 460° unter Druck, MILBAUER (III, 1436; IV, 97), in eisernen Röhren, wodurch im Luftstrom ein Prod. mit 60% Pb_3O_4, statt in 15 Stdn. bei normalem Druck, in 1 Std. bei 12 Atm., in wenigen Minuten in reinem O erhalten wird. RHEINISCHE MASCHINENFABRIK (*D. R.-P.* 247371, 15. 6. 1911). — 4. Man erhitzt PbO oder (basische) Bleisalze mit Alkalinitrat oder -Carbonat oder einem Gemenge (z. B. 1.894 T. reines trocknes $PbSO_4$, 0.143 $NaNO_3$ und 0.665 Na_2CO_3) auf dunkle Rotglut in Ggw. eines Ueberschusses von $NaNO_3$, zieht die zinnoberfarbene M. mit W. aus, dekantiert und trocknet. CH. L. P. BURTON (*Engl. P.* 1350, 6. 5. 1862; *Pract. Mech. J.* **1863**, 266; *Dingl.* **167**, (1863) 361). [Die Angabe von MILBAUER, daß das *Engl. P.* von J. H. JOHNSON herrühre, ist ein Irrtum. Dieser war der englische Vertreter oder Anwalt des Anmelders. PETERS.] So läßt sich, wenn kein Ausziehen mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ folgt, reines Pb_3O_4 nicht darstellen. Die Rk. ist umkehrbar und schreitet sehr langsam fort unter Erhöhung der Geschwindigkeit bis 540°. Das Alkalicarbonat erhöht in geringer Menge den Schmp., in großer so, daß kein Pb_3O_4 mehr entsteht; begünstigt die Ausbeute nicht. MILBAUER (V, 477).

β) *Darstellung von Orangemennige.* — Man erhitzt $PbCO_3$ oder Bleiweiß [nach dem Trommelverf. erhaltenes, Liebig] unter Luftzutritt in eisernen Oefen mit Rührwerk. Benutzt man $PbSO_4$, so wird $NaNO_3$ oder Na_2CO_3 zugesetzt und das gebildete $NaNO_2$ oder Na_2SO_4 ausgelaugt. Kalkow bei F. Ullmann (*Encyklop. techn. Chem., Berlin u. Wien* **1915**, II, 702).

γ) *Reinigung.* — Um die käufliche Mennige von beigemengtem PbO zu befreien, wird sie wiederholt mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. digeriert, Dumas, zweimal 1 Std. mit 20 %ig. Lsg. und der Rückstand ebenso einmal, Milbauer (III, 478); mit k. sehr verd. Essigsäure, Berzelius, Dalton; mit verd. HNO_3. Mulderer. Nach Phillips werden auf 100 T. Mennige höchstens 144 T. starke Essigsäure, mit viel W. verd., verwendet, da mehr Säure braunes PbO_2 bildet. Dies tritt jedoch nach Dumas bei der Reinigung auch durch die verdünnteste Essigsäure jedesmal ein, noch ehe das freie PbO völlig entzogen ist. Ist zu bestätigen. Verd. HNO_3 ist unbrauchbar, weil PbO_2 entsteht. Die von Löwe (*Dingl.* **271**, (1889) 472) empfohlenes $Pb(NO_3)_2$-Lsg. arbeitet nicht schneller als $Pb(C_2H_3O_2)_2$, führt in den Nd. schwer zu entfernendes basisches Nitrat ein und löst keine andern Verunreinigungen. Milbauer (V, 478). Man kocht mit sehr verd. KOH, Levol; besser zweimal (25 und 5 Min.) mit 100 %ig. Lsg. Die Reinigung erfolgt schneller als durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$, entfernt auch $PbSO_4$ und $PbCO_3$, nicht aber $CaCO_3$ und andere Verunreinigungen der technischen Mennige. Langsamer wirkt 10 %ige $NaC_2H_3O_2$-Lsg. 10 %ige $(NH_4)H_5C_4O_6$-Lsg. zers. beim Kochen. Dasselbe gilt von Phenol und Oxalsäure. Milbauer (V, 559).

c) *Eigenschaften.* — Scharlachrotes kristallinisch-körniges Pulver. [Aeltere Angabe.] Kristallinisch oder amorph; im erstern Fall von der Form des Ausgangsstoffs. Brown u. Nees (876). Nach (12) rote oder braune bis braunrote Pulver; aus der h. gesättigten Lsg. von Pb_5O_7 in 300 %ig. KOH auch rotbaune mkr. Säulen. Milbauer (V, 567). Nach (7) amorph, mit leicht fleischfarbenem Ton; D. 8.46 bis 8.93. Brown u. Nees (876). Nach (8) kleine orangegelbe Prismen, die ziemlich lebhaft auf das polarisierte Licht wirken und nach der Längsachse auslöschen. Michel. — D. 8.62, Karsten; 8.94, Muschenbroek; 9.082, Herpath; 8.32 bis 9.16, je nach den physikalischen Eigenschaften und der chem. Zus. des Ausgangsstoffs, der Bildungstemp. und Erhitzungsdauer. Die scheinbare D. hängt hauptsächlich von dem Feinheitsgrade der fertigen Mennige ab und sinkt beim Waschen bis zu einem bestimmten Punkt. Die niedrigste D., 8.32, zeigt ein aus amorphem, im alkal. Bade erhaltenem Bleischwamm dargestelltes Pb_3O_4. Brown u. Nees (876, 871). — Dielektrizitätskonstante 17.8 ($\lambda = 75$ cm). W. Schmidt (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 114). — Erleichtert die Herst. einer feinen und dauerhaften Emulsion von W. und Chloroform beim Schütteln. F. B. Hofmann (*Z. Biol.* **63**, 386; *C.-B.* **1914**, I, 1394). — Bei jedesmaligem Erhitzen zunächst schön rot, dann violett und schwarz, beim Erkalten wieder scharlachrot. [Aeltere Angabe.] Bis 530° beständig. T. Carnelly u. J. Walker (*J. Chem. Soc.* **53**, 59; *J. B.* **1888**, 458). Bleibt unter 100 Atm. O-Druck bei 280° bis 410° unverändert. F. Fischer u. H. Ploetze (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 26). Zerfällt in stärkerer Glut in geschm. PbO und in O [2.4 %, Dumas]. [Aeltere Angabe.] Die Abspaltung von O beginnt bei 400°. Bei 480° enantiotrope Umwandlung. Schmp. 830°. H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 791). In Ggw. von O beginnt die Zers. bei 470° und endet (3 Stdn.) in einem Gleichgewichte; in der Leere bei 530° vollständig zers., bei 550° nach 2 Stdn. Pb_3O_4 kann nicht bestehen in O bei 600°, in der Luft bei 565°, in CO_2 bei 550°. Milbauer (III, 138). Bei 525 bis 530° bildet sich PbO aus jeder Art Mennige schnell und vollständig. Brown u. Nees (876). Dissoziation [vgl. a. unter b[1]), S. 204] nach H. Le Chatelier:

t°	445	500	555	636
O-Druck in mm Hg	5	60	183	763

[so auch bei J. C. J. Cunningham (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 49)]; von 97 bis 99 %ig. Mennige nach W. Reinders u. L. Hamburger (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 77):

t°	444.8	455.7	484.4	508.0	511.2	531.4	537.6	551.0
Druck in mm	8.4	13.2	30.4	70	76	138.3	155	242

t°	558.3	574.2	588.1	594.5	600.7	607
Druck in mm	270	442	589	688	859	1045 (?).

Die Dissoziationsdrucke beziehen sich auf die Rk. $Pb_3O_4 \rightleftarrows 3PbO$ (gelb) $+ \frac{1}{2}O_2$ und lassen sich genau ber. nach $\log p = -\frac{35\,926}{4.571\ T} + 11.8976$ oder $\log p = -\frac{32\,406}{4.571\ T} + 1.751 \log T + 0.000216\ T + 2.8$. Reinders u. Hamburger (81). — Viele oxydierbare Körper liefern bei verschiedenen Tempp. PbO. H im Entstehungszustande (Zn und HCl, besonders in Ggw. von Pt) reduziert schnell und quantitativ, H. Mennicke (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 227); sonst bei 230°, C. R. A. Wright u. A. P. Luff (*J. Chem. Soc.* 33, 1; *J. B.* 1878, 234); bei 310° bis 315° zu Metall, W. Müller (*Pogg.* 136, (1869) 51); bei 250° ohne Zwischen-B. von PbO zu kastanienbraunem Pb_2O, das sofort langsam weiter in Pb übergeht. P. Sabatier u. L. Espil (*Compt. rend.* 159, (1914) 137). Elektrol. entw. H reduziert bei gewöhnlicher Temp. zu Metall. Peters. — Hygroskopizität: C. P. van Hoek (*Farbenztg.* 19, (1914) 2017). — Ozonisiert O wenig, vielleicht nur durch B. von PbO_2. O. Brunck (*Z. anorg. Chem.* 10, 222; *J. B.* 1895, 472). — KOH (k. gesättigte Lsg.) bildet beim Verreiben K_4PbO_4 und K_2PbO_2. Milbauer (V, 587). KOH löst beim Kochen zunächst leicht PbO, bei längerm auch PbO_2. O. Seidel (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 205). — H_2O_2 reduziert bei Ggw. von HNO_3. P. Beck (*Z. anal. Chem.* 47, (1908) 465). — L. in wasserfreiem Hydrazin (0.01 g in 1 ccm). Die elektrisch schlecht leitende Lsg. setzt an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. Welsh u. H. J. Broderson (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 820). Essigsaure Hydrazinacetat-Lsg. führt quantitativ in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ unter N-Entw. über. C. Finzi u. E. Rapuzzi (*Z. anal. Chem.* 52, (1913) 36). Phenylhydrazin reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht, bildet beim Erwärmen Pb_2O. E. Puxeddu (*Gazz. chim. ital.* 46, (1916) I, 76). Si_2N_3H reduziert beim Erhitzen unter Knistern und glänzender Feuererscheinung teils zu Pb, teils zu Bleioxyd. E. Lay (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 57). NO_2 verwandelt bei gewöhnlicher Temp. in $Pb(NO_3)_2$, HNO_3 [selbst verd., Milbauer (III, 478)] in $Pb(NO_3)_2$ und PbO_2. A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, (1832) 84). KNO_2 reduziert beim Schm. und Erhitzen auf 485° zu PbO. Milbauer (V, 477). — Wss. SO_2 führt bei gewöhnlicher Temp. in $PbSO_4$ über, h. konz. H_2SO_4 in $PbSO_4$ und O, verd. H_2SO_4 in $PbSO_4$ und PO_2. Vogel. — Wl. in HFl. F. Fischer u. K. Thiele (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 302). [S. a. unter H_2PbFl_6.] — Erhitzen in trocknem Cl wandelt leicht und vollständig in $PbCl_2$ um. Weber (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). Fl. Cl wirkt nur bei Ggw. von HCl. A. Classen u. B. Zahorski (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102, Fußnote). Wss. Cl oder Br liefert $PbCl_2$ oder $PbBr_2$ und PbO_2. Löwig. — Durch wenig HCl entstehen $PbCl_2$, PbO_2 und H_2O; durch mehr $PbCl_2$, Cl und H_2O. Vogel. Konz. HCl bildet nicht $PbCl_4$, sondern $PbCl_3$, das mit gelber Farbe gel. bleibt; mit $MnCl_2$ gesättigte HCl dunkelgrünschwarz mit gelblichem Stich färbendes $MnCl_4$. L. L. de Koninck (*Bull. Assoc. Belge* 16, 94; *C.-B.* 1902, II, 14). — $SOCl_2$ im Ueberschuß liefert bei 150° leicht $PbCl_2$, SO_2Cl_2 und SO_2, außerdem bei 3 Mol.: 1 Mol. Pb_3O_4

noch $PbSO_4$. H. B. North u. A. M. Hageman (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 543). — C reduziert bei 330°, CO bei 200°. Wright u. Luff. — $TiCl_3$ wird beim Kochen oxydiert. L. Moser (*Chem. Ztg.* **39**, 245; *C.-B.* **1915**, I, 1184). — $SnCl_2$ liefert unter einer Temperaturerhöhung von 13° ein weißes Gemenge von $PbCl_2$ und SnO_2. Vogel. — $FeSO_4$ wird quantitativ oxydiert. C. Russo u. G. Sensi (*Gazz. chim. ital.* **44**, (1914) I, 9). — $HgNO_3$ und Oxalsäure zers. nicht. Levol. — Verd. Essigsäure verwandelt langsam in PbO_2. Milbauer (V, 478). [S. a. unter d).] Zur vollständigen Zers. genügen auf 1 g Mennige 10 ccm Essigsäure von 10° + 20 ccm W. und 30 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade, H. Forestier (*Z. angew. Chem.* **1898**, 176); ist etwa die doppelte Menge Essigsäure und 4½ stündiges Erwärmen nötig. C. Marchese (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) II, 289). L. in überschüss. Eisessig. Berzelius. Dabei geht ⅛ des Pb in $Pb(C_2H_3O_2)_4$, der Rest in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ über. A. Colson (*Compt. rend.* **136**, (1903) 891). Die bei 40° dargestellte Lsg. läßt sich mit A. und Ae.-A. ohne Zers. mischen; W. fällt PbO_2. Jacquelain. Die Lsg. [vgl. a. unter $Pb(C_2H_3O_2)_4$] scheidet schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erhitzen schnell PbO_2 ab, ist aber bei etwa —18° beständig. Durch Zusatz der eben nötigen Menge verd. H_2SO_4 entsteht eine nur Pb^{IV} enthaltende bei —18° beständige Lsg. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **74**, 325; *C.-B.* **1858**, 778). Aus der Lsg. fällen Alkalihydroxyde wasserhaltiges Pb_2O_3, Jacquelain; ein gelbrotes Gemisch von PbO und PbO_2, das Guajaktinktur und KJ-Kleister bläut (letzteres tut Mennige nicht) und sich in Essigsäure wieder zu der ursprünglichen Fl. löst. Die Lsg. entfärbt augenblicklich Indigotinktur, bläut Guajaktinktur, oxydiert Pb, Cu, Hg und, obwohl etwas langsamer, fein verteiltes Ag, ferner SO_2, As_2O_3 und PbS (zu $PbSO_4$), scheidet aus KJ Jod ab, ja scheint es zu HJO_3 zu oxydieren. Schönbein. [S. a. Plumbiphosphat, -Acetat und -Arsenat.] — $NaC_2H_3O_2$ löst aus reiner (34.8%ig.) Mennige sehr wenig PbO_2, offenbar als Natriumplumbat. A. Chwala u. H. Colle (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 227). Unl. in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (Unterschied von PbO). D. Woodman (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 339). — Unl. (entgegen PbO) in sd. $K_2H_4C_4O_6$-Lsg. L. Kahlenberg u. H. W. Hillyer (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 101). L. in Kaliumtartratlsg. (n.) ohne O-Entw. Die Drehung der Lsg. wird stärker geändert als durch PbO, ist aber nach dem Fällen des Pb die alte. F. C. Krauskopf (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 943). Ammoniumtartrat, Oxalsäure und Phenol in 10%ig. Lsgg. zers. bei fortgesetztem Kochen. Milbauer (V, 559). Milchsäure reduziert bei Ggw. von HNO_3, A. Partheil (*Arch. Pharm.* **245**, (1907) 519); auch Formaldehyd [wirkt sehr stürmisch, E. Pieszczek (*Pharm. Ztg.* **53**, (1908) 87)], während (für Zwecke der Analyse) A., Milchsäure, Oxalsäure [auch Partheil; A. Reinsch (*Ber. Chem. Unters.-Amt Altona* **1906**; *C.-B.* **1907**, I, 993)] und Zucker [dagegen Reinsch] weniger geeignet sind. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 62). — Unl. in Aceton. W. Eidmann (*Dissertation, Gießen* **1899**; *J.-B.* **1889**, 69; *C.-B.* **1899**, II, 1014).

d) *Zusammensetzung:*

			Berzelius.	Dumas.	Vauquelin.
3 Pb	621	90.66	90	90.63	91
4 O	64	9.34	10	9.37	9
Pb_3O_4	685	100.00	100	100.00	100

Gef. in natürlicher Mennige aus Leadville, Col., (D. 4.59 [?]), 91.39% Pb_3O_4, 5.08 PbS, 0.28 CaO, 0.41 Al_2O_3 + Fe_2O_3 (in HCl unl.), 0.80 Fe_2O_3, 0.52 V_2O_5, 2.00 SiO_2. J. D. Hawkins (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 42). — Gef. nach (12[a]) unter b[1]) 2.27% wirksamen O, nach (12[b]) 2.32 (ber. 2.33). Milbauer. — Bei der Behandlung käuflicher Mennige mit k. verd. HNO_3 erhielt Longchamp (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 105) 16.66% PbO_2, bei 80° 16.2%; aus in schönen Blättchen krist. [s. Pb_4O_5] Houton-Labillardière (*Ann. Chim. Phys.* **35**, (1827) 96) 25%; Philipps (*Phil. Mag. J.* **3**, (1828) 125) beim Erwärmen mit verd. HNO_3 24.8%, beim Kochen mit mäßig starker Essigsäure 25.8%, während die durch verd. k. Essigsäure gereinigte Mennige mit HNO_3 34% PbO_2 gab. [Vgl. J. Löwenthal (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 176).] Dumas erhielt aus Mennige, die aus Bleiweiß durch 3 Feuer dargestellt und dann noch in O mäßig erhitzt war, beim Glühen 2.40% O (ber. 2.34). Vlaanderen fand in 5 Sorten

käuflicher Mennige 24.8 bis 26.4, im Mittel 25.25 % PbO_2. Dagegen erhielt JACQUELAIN aus der nach (13) unter b[1]) synthetisch dargestellten Mennige durch Glühen 2.34% O, aus 3 Sorten guter käuflicher Mennige, bei deren Analyse der CO_2-Gehalt berücksichtigt wurde, 2.6 %, aus geringeren Sorten 1.33 bis 1.87 %. Für Zündholzfabriken bestimmte Mennige enthielt 28 bis 30 % PbO_2. LIEBIG. Die Mennige des Handels ist bei weitem nicht 100 %ig, W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 77); enthält höchstens 35.5 % PbO_2, C. MARCHESE (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907), II, 289). Sie ist ein Gemisch von Pb_3O_4 und PbO, das durch $PbSO_4$, Pb, SiO_2 usw. verunreinigt ist. E. SZTERKHERS (*Ann. chim. anal.* **7**, (1902) 214). Zulässig ist bis 0.1% Pb. Bei 94 % Pb_3O_4 (neben PbO) ist die Mennige gut. W. F. EDWARDS (*Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 35). 20 Proben enthielten 8 bis 59 % freies PbO. WOODMAN. Mennige des Handels ist ein Gemenge von PbO (5.36 bis 41.36 %), Pb_3O_4 (51.85 bis 83.14 %) und Pb_4O_5 (6.41 bis 20.37 %). A. P. WEST (*Philippine J. Sci.* [A] 8, (1913) 429; *C.-B.* **1914**, II, 508; *Chem. Abstr.* **8**. (1914) 3125). Sie besteht zum geringsten Teil aus Pb_3O_4, sonst aus PbO (von dem große Mengen zu beanstanden sind) und aus Pb_2O_3 (das die physikalischen Eigenschaften nicht beeinflußt), neben einer geringen Menge Verunreinigungen ($PbSO_4$, Fe_2O_3, SiO_2). E. E. DUNLAP (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 611). Sie enthält außer freiem PbO noch Fe_2O_3,CuO und Ag_2O; kann mit Fe_2O_3, rotem Bolus und Ziegelmehl verfälscht sein. EDWARDS. Verschiedene Proben waren stark mit Schwerspat verfälscht, REINSCH; gef. 25 bis 65 % $BaSO_4$. LIEBIG. Eine Probe enthielt 50 % Pb_3O_4 und 50 % rohes $BaSO_4$ und war mit Anilinrot gefärbt. D. B. DOTT (*Pharm. J.* [4] 27, (1908) 802). Eine als Malerfarbe verkaufte Mennige bestand aus 25 % Pb_3O_4, 66.7 Ocker und 8.3 $BaSO_4$. Der Schwerspat wird auch häufig durch Orange II aufgefärbt. FREHSE (*Ann. chim. anal.* **11**, (1906) 176). — *Bleiorange* enthält mehr PbO_2 als Mennige, KLEIN; bis zu 33 %. LIEBIG.

D. **$Pb_5O_7,3H_2O$.** Bzw. $3PbO,2PbO_2,3H_2O$. — 1. Aus entstehendem PbO_2 und H_2O_2 in alkal. Lsg. Man versetzt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit überschüssigem H_2O_2 und nach Filtrieren von $PbSO_4$ mit KOH. BRAUNER (*Ber. Böhm. Ges.* **1885**, 259; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 2). Man fügt zu 500 ccm 2 %ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. 100 ccm 3 %ig. H_2O_2 und unter Turbinieren sowie nötigenfalls Abkühlen 500 ccm 2 %ig. KOH, zerreibt den Nd., dekantiert, zerreibt nochmals, filtriert und wäscht mit k. Wasser. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **38**, (1914) 566). — 2. Entsteht vielleicht, wenn man gleiche Raumteile PbO und KOH unter 100 Atm. O-Druck auf 375° erhitzt und die dunkelrote Schmelze durch W. zers. in Gestalt in der Fl. aufgeschwemmter orangefarbiger Flocken. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 27). — Orangefarben. BRAUNER. Besteht bei 440° bis 610° nicht. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 95). Sehr reaktionsfähig. Wss. KOH verändert in der Kälte nicht, löst in der Wärme. Enthält die Lsg. nicht zu viel KOH, so scheidet sie beim Erkalten Pb_3O_4 [s. a. dieses, S. 205] ab. HFl liefert eine nach Fl riechende Lsg., leichter als Pb_2O_3 und Pb_3O_4. Zur Darst. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ geeignet. BRAUNER. — S. a. S. 204, 214.

E. **Pb_2O_3.** *Bleisesquioxyd.* — Als *Bleimetaplumbat*, $Pb(PbO_3)$, zu betrachten. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 226). — a) *Wasserfrei.* — Konstitution O:Pb—O—Pb:O (mit Bindungsstrich zwischen den beiden Pb). MARINO (II, 645 bzw. 178). — 1. Aus PbO_2 bei 350°, H. DEBRAY (*Compt. rend.* **86**, (1878) 513); bei 280° bis 290°. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 59). [S. 219.] Bei 350° entsteht eine feste Lsg., die beim Erhitzen auf etwas höhere oder niedrigere Temp. weniger oder mehr O enthält. [Vgl. unter A., S. 203.] REINDERS u. HAMBURGER (95). Die durch Erhitzen von PbO im el. Druckofen unter 100 Atm. O-Druck bei 410° bis 480° erhaltenen Prodd. weisen 3.3 bis 3.9 % wirksamen O (ber. 3.46) auf. Pb_2O_3 bildet sich nicht, wenn man PbO auf etwa 600° erhitzt und dann im O-Strom auf 350° und tiefer erkalten läßt; auch nicht aus Pb_3O_4 bei 350° unter 100 Atm. O-Druck. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 16, 19). — 2. NaClO fällt aus Bleisalzen ein rotgelbes Gemenge von Pb_2O_3 und $PbCl_2$, das sich beim Erwärmen oder längeren Stehen durch B. von PbO_2 bräunt. Frei von $PbCl_2$: Man übersättigt $Pb(NO_3)_2$ mit KOH bis zur Wiederauflösung des Nd. und fällt durch [nicht überschüssiges, HAUSMANN (*Ann.* **91**, 235; *J. B.* **1854**, 361)] NaClO. WINKELBLECH

(*Ann.* 21, (1837) 21; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 234). Oder man löst den durch etwas überschüssiges KOH aus Bleizucker erhaltenen Nd. nach dem Abgießen der Fl. in wss. KOH, versetzt die klare Lsg. mit NaClO, wäscht und trocknet den gelben Nd. und entfernt das hygroskopisch fest gebundene W. durch langes Trocknen über konz. H_2SO_4 in der Wärme. WINKELBLECH. So entsteht ein Gemenge von PbO und PbO_2. DEBRAY. Diese Auffassung ist wenig gerechtfertigt. [Gründe im Original.] MARINO (II, 643 bzw. 176). Wird selbst in einem trockenen Luftstrom bei 140 bis 150° nicht wasserfrei. HAUSMANN. — 3. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Calciumplumbat. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* 234, (1896) 399). — 4. Aus $Pb(ONa)_2$ und $KMnO_4$ (3:1 Mol.) neben MnO_2, von dem es sich scheiden läßt. Man tropft in die h. alkal. $KMnO_4$-Lsg. die $Pb(ONa)_2$-Lsg. [Die angesagte nähere Mitteilung ist unterblieben.] H. BOLLENBACH (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 584). — 5. Man gießt die Lsg. des Pb_3O_4 in Essigsäure in stark verd. NH_3, wäscht den wie $Fe(OH)_3$ gefärbten Nd. mit h. W. und sehr wenig Essigsäure und trocknet bei 100°. JACQUELAIN. — 6. Man löst 30 g $Pb_2Se_2O_7$ in der kleinst möglichen Menge 15 %ig. NaOH unter Vermeidung jeder Erwärmung, filtriert nötigenfalls, fällt mit einer zur völligen Neutralisierung ungenügenden Menge 3 %ig. HNO_3, wäscht und preßt auf Filtrierpapier leicht ab. L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* 39, (1909), I, 640; *Z. anorg. Chem.* 62, 174 [II]). [Schon kurz angegeben *Atti dei Linc.* [5] 17, (1908), I, 863; *Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 456 [I].] — Rotgelbes, zartes, nicht kristallinisches Pulver. WINKELBLECH. Aendert bei 100° die Farbe nicht, wird bei 150° ohne Zers. dunkel. JACQUELAIN. Zieht CO_2 aus der Luft an, ohne die Farbe zu ändern. HAUSMANN. — Beständig bis 360°; bei 360° bis 415° entsteht Pb_3O_4. CARNELLY u. WALKER. Zerfällt beim Glühen in 3.47 % O und 96.53 PbO. Oxalsäure und Ameisensäure reduzieren unter Erwärmung zu PbO. HNO_3, H_2SO_4, H_2SiFl_6 und Essigsäure zers., meist schon kalt, in Bleisalz und PbO_2. L. in k. HCl zu einer gelben Fl., aus der es Alkalihydroxyde wieder fällen. Die Fl. zerfällt jedoch in einigen Minuten in $PbCl_2$ und Cl. WINKELBLECH. Na_2SO_3 färbt anfangs zitronengelb, dann weiß unter B. von $PbSO_4$ und $PbSO_3$. W. SCHULZE (*Jenaische Z.* 1, 428; *J. B.* 1864, 270). — S. a. S. 204, 211.

			WINKELBLECH.
2Pb	414	89.65	89.64
3O	18	10.35	10.36
Pb_2O_3	462	100.00	100.00

b) *Wasserhaltig.* $Pb_2O_3,3H_2O$. *Plumbohexaoxyplumbat.* $Pb[Pb(OH)_6]$. — So auch von L. MARINO (*Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 173) aufgefaßt. — Durch Mischen alkal. Lsgg. von Kaliumplumbat und -plumbit (Lösen von PbO in schm. KOH). Trocknen über H_2SO_4. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 488); O. SEIDEL (*J. prakt. Chem.* 20, (1879) 203). Man fügt zu einer frisch dargestellten und zur Vermeidung der Hydrolyse durch KOH alkal. gemachten $K_2Pb(OH)_6$-Lsg. eine Lsg. von PbO in KOH und läßt im geschlossenen Gefäße stehen. Waschen; Trocknen über H_2SO_4. Konz. Lsgg. werden mit der Zeit, verd. sofort gefällt. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 382; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 112). — Gelbbrauner Nd., von FRÉMY als wasserhaltiges Pb_3O_4 angesehen, aus sehr verd. Lsgg. sofort, roter körniger aus konzentrierteren nach mehreren Stdn., letzterer auch bei bedeutendem Ueberschuß von Kaliumplumbit. SEIDEL. Orangegelb und amorph. BELLUCCI u. PARRAVANO. — Verändert sich nicht merklich an der Luft. Verliert bei 160 bis 190° unter Braunfärbung 1 Mol. H_2O (gef. 3.5 %) (ber. 3.49), SEIDEL, bei 170° 1 Mol. (gef. 3.62 %), bei höhern Tempp. sämtliches H_2O, aber zusammen mit etwas Sauerstoff. Geht bei Rot-

glut völlig in PbO über. BELLUCCI u. PARRAVANO. Bei Rotglut entweicht kein Sauerstoff. SEIDEL. Sd. wss. KOH löst zunächst PbO, bei längerm Kochen auch PbO_2. L. in HCl vollständig unter Entw. von Cl, namentlich beim Erwärmen. HNO_3 und Essigsäure scheiden PbO_2 ab. Oxalsäure wird lebhaft zu CO_2 oxydiert, indem PbO zurückbleibt. SEIDEL.

		SEIDEL.	
2Pb	80.23	80.00	80.14
2O	6.20	6.18	
O	3.10	3.13	3.08
$3H_2O$	10.47	10.33	
$Pb_2O_3,3H_2O$	100.00	99.64	

	BELLUCCI u. PARRAVANO. Berechnet	Gefunden			
Pb gesamt	80.22	80.59			
Pb^{II}	40.11		40.38		
Pb^{IV}	40.11		39.82		
O	3.18			3.18	
H_2O	10.48				10.03

Die Zahlen in der zweiten senkrechten Reihe bei Ueberschuß an Kaliumplumbit. Nach dem Erhitzen auf 160° bis 190° gef. 83.00% Pb, 3.19 wirksamen O (ber. für Pb_2O_3, $2H_2O$ 83.13, 3.21). SEIDEL.

F. *Grüne Verbindung von unbekannter Zusammensetzung.* — Trägt man ein fein gepulvertes Gemenge gleicher Mol. PbO und PbO_2 in die sd. Lsg. von 300 g KOH in 100 W. ein, gießt nach dem Absetzen des Ungel. ab und läßt erkalten, so erstarrt die Fl. kristallinisch unter Abscheidung einer grünen M., die sehr unbeständig ist und mit W. braun wird. Vielleicht ist sie durch Ausziehen mit A. rein zu erhalten. Dieselbe Verb. fällt, wenn man die Lsg. von 30 g KOH in 10 W. mit PbO_2 kocht, solange sich etwas löst, und die vom Unl. abgegossene Fl. mit 2 g PbO weiter kocht. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 587, 588). [S. a. Verhalten von KOH zu PbO_2.]

G. **Pb_5O_8.[?]** *Blei(2)-pyroplumbat.* $Pb_2(Pb_3O_8)$. — Ist das zufällige Glied einer Reihe fester Lsgg. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 95). — 1. Erhitzen von $PbCO_3$ im el. Druckofen [Beschreibung a. a. O., 1] auf 400° bis 450° bei etwa 100 Atm. O-Druck. In 2 bis 6 Stdn. Weniger geeignet ist fertiges PbO (*a. a. O.*, 17). [S. a. S. 205, 214.] $Pb(OH)_2$ scheint verwendbar zu sein. Zunächst bildet sich wahrscheinlich PbO_2 [S. 219]. Bei Ggw. von Katalysatoren (*a. a. O.*, 27) (Borax, Kaliumborat, K_2CO_3, KOH, NaOH) geht die Oxydation nicht höher. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 21). — 2. Ebenso aus PbO_2. Weniger geeignet. Pb_3O_4 bleibt ungeändert. FISCHER u. PLOETZE (24). — Schwarzbraun. Bildet über 500° allmählich Pb_3O_4. — Gef. nach (1) bei 410°, 440° und 480° je 4.2% wirksamen O, nach (2) bei 440° 4.3, 480° 4.1 (ber. 4.13). FISCHER u. PLOETZE.

IV. PbO_2. Blei(4)-oxyd, Bleiperoxyd. *Bleidioxyd, Plumbioxyd, braunes Bleioxyd, Bleisäureanhydrid.*

— A. *Wasserfrei.* — Konstitution s. unter b[1]). — Von KURELLA u. SCHEELE entdeckt. — Natürlich als *Schwerbleierz* oder *Plattnerit.* Wohl aus Bleiglanz entstanden. J. D. u. E. N. HAWKINS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 38, (1889) 165).

a) *Bildung und Darstellung.* — Teilweise als wasserhaltige Verb. [S. a. unter B.] — 1. Aus Pb, namentlich schwammigem, durch elektrol. Oxydation. [Vgl. a. S. 125 u. unter C.] Bei der Elektrolyse von angesäuertem W. zwischen Pb-Elektroden mit dem Strom mehrerer Bunsenelemente setzt sich an der Anode sofort braunes PbO_2 ab. WÖHLER (*Ann.* 146, 263, 375; *J. B.* 1868, 193). Man oxydiert elektrol. Schwammblei, das aus PbO oder $PbSO_4$ durch Kurzschluß mit Fe in verd. H_2SO_4 erhalten worden ist. H. N. WARREN (*Chem. N.* 74, (1896) 144). Man elektrolysiert mit wenig H_2SO_4 versetzte 1.5%ige Lsg. einer Mischung von 99.5% Na_2SO_4 und 0.5% $NaClO_3$ zwischen einer Anode aus Weichblei und einer Kathode aus Hartblei mit 2.8 Volt und 0.2 Amp./qdm unter Zuführen von W. und Luft. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707, 4. 12. 1894); W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 484). Ausbeute an PbO_2 bei Verwendung der verschiedensten Elektrolyte: F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 293, 305, 321; 3, (1902) 83, 112, 140, 202, 246; 4,

(1903) 273, 285; 5, (1904) 1, 13, 26, 38); A. ROKOTNITZ (*C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 213, 227, 237, 251, 261; *Studien über die elektrolyt. B. von Bleisuperoxyd aus metall. Blei, Dissert., Berlin* **1903**). [Näheres s. unter IV, C, b), 1.] — 2. Aus PbO und O (im el. Druckofen) nicht zu erhalten. Auch bei niedrigerer Temp. (375°) in Ggw. von Katalysatoren (Alkalihydroxyd oder -borat, K_2CO_3) entstehen unter 100 Atm. O-Druck Prodd. mit höchstens 4.2% wirksamem O (ber. für Pb_5O_8 4.13). Der gleiche Raumteil KOH liefert eine dunkelrote Schmelze, die mit W. O entwickelt und in der Lsg. orangefarbige Flocken ($Pb_5O_7.3H_2O$?) abscheidet. Diese entwickeln mit HCl Chlor und liefern nach Behandlung mit Oxalsäurelsg. (um entstehendes PbO_2 unschädlich zu machen) mit Titansäurelsg. PbO_2. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 27). Aus PbO, Pb_3O_4, $PbSO_4$ oder $PbCO_3$, die als Anode dienen oder in einem Elektrolyten aufgeschwemmt sind, durch elektrolytische Oxydation: Auf ersterm Wege in den Bleiakkumulatoren oder Sammlern. Im Anodengerüst PbO oder Pb_3O_4. Elektrolyt 1.5 bzw. 2%ige Lsg. von Na_2SO_4 oder $MgSO_4$, die schwach mit H_2SO_4 angesäuert ist. Oder im Anodengerüst Bleiweiß, Weißbleierz oder Bleistaub, Elektrolyt schwach alkal. 2%ige Na_2CO_3-Lsg. Oder im Anodengerüst $PbSO_4$ allein oder im Gemenge mit PbO oder Pb_3O_4, Elektrolyt 1.5%ige Na_2SO_4-Lsg., die während der Elektrolyse nur schwach sauer werden darf. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 105143, 4. 9. 1895; *C.-B.* **1900**, I, 77). Man breitet PbO auf einer wagerechten Metallanode aus und hängt in verd. H_2SO_4 oder Alkalisulfatlsg. eine Kathode darüber. H. BLUMENBERG d. J. (*D. R.-P.* 109823, 14. 9. 1898; *C.-B.* **1900**, II, 151). Man elektrolysiert die Lsg. eines Leichtmetallhaloids (z. B. NaCl) oder des Gemisches mehrerer, in der PbO oder Pb_3O_4 schwebend erhalten wird, zwischen einer Anode aus Pt, C o. ä. und einer Metallkathode, die mit Pergamentpapier oder dichtem Zeug umgeben ist, mit 3 Volt. Umwandlung in äußerst fein verteiltes pulvriges PbO_2 quantitativ innerhalb der aus der Stromstärke zu ber. Zeit. Es bildet sich NaClO, das wohl auf Na_2PbO_2 wirkt. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 124512, 22. 3. 1900; *C.-B.* **1901**, II, 1101). Zur Verhütung der Abscheidung von Pb an der Kathode wird mit Diaphragma gearbeitet. Der sauer werdenden Anodenfl. wird zeitweise Kathodenfl. zugesetzt. CHEM. FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 133379, 19. 6. 1901; *C.-B.* **1902**, II, 411). — 3. Aus PbO durch wss. Cl, das auch auf Pb_3O_4 so wirkt, VAUQUELIN, oder wss. Br, oder wss. HClO. BALARD. So stets mit $PbCl_2$ verunreinigt. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 241). Aus $PbCl_2$ durch Cl-W. nur dann, wenn in diesem durch Belichtung HClO entstanden ist. MILLON (*Compt. rend.* **28**, 42; *J. B.* **1849**, 254). Durch Einw. von Cl auf die sd. alkal. Lsg. von $Pb(OH)_2$. So schwer rein. A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 456). [S. a. Darst. 15.] — 4. Man kocht PbO, Mennige oder Bleiweiß mit klarer Chlorkalklsg. PUSCHER (*Dingl.* **140**, 54; *J. B.* **1856**, 395). — 5. Schmelzen von PbO mit $KClO_3$. GÖBEL (*Schw.* **67**, (1833) 77); LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* **24**, (1832) 172). — 6. Man schm. PbO mit KOH [s. a. Darst. 12.]. So neben roten Tafeln von PbO. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 86). Man trägt PbO in geschm. NaOH bei möglichst hoher Temp. unter stetem Rühren ein, setzt $NaNO_3$ zu, kocht mit W. aus, wäscht und trocknet. Das PbO_2 ist nahezu chemisch rein, namentlich frei von Hypochlorit. W. MINOR (*Der Techniker* **16**, 80; *Chem. Ztg.* **18**, (1894) II, 189). Schm. man Bleiglas mit KOH im Pt-Tiegel, so entstehen PbO_2, K_2PbO_2, Bleisilikat und am Boden des Tiegels Platinblei. CHEVREUL (*Ann. Chim.* **80**, (1811) 315; *Gilb.* **51**, (1815) 115). — 7. Man schm. 4 T. PbO (aus Bleiweiß) im Pt- oder Ag-Tiegel mit 1 T. $KClO_3$ und 8 T. KNO_3, bis die M. gleichförmig schwarz ist, wäscht gut mit W. und behandelt mit verd. HNO_3. Pb_3O_4 liefert kein PbO_2. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* **75**, (1840) 108). — 8. PbO wird mit $KMnO_4$ in Ggw. von überschüssigem KOH behandelt. REYNOSO (*Compt. rend.* **32**, (1851) 646). — 9. PbO im Gemenge mit $K_2S_2O_8$ (1 : 1 Mol.) wird mit W. geschüttelt. Die Oxydation ist in den ersten 6 Stdn. am besten und schnellsten (Prod. mit 31.7% PbO_2), liefert aber arme Prodd. (nach 72 Stdn. 38.5% PbO_2). Die

Prodd. bleiben arm in der Wärme, werden reicher bei Ggw. von Säure und namentlich bei der von Na_2CO_3 in der Wärme (z. B. 72.6%ig nach 30 Min. langem Erwärmen von 22.3 g PbO, 15 Na_2CO_3, 35 $K_2S_2O_8$, 500 W.). G. PANOPOLUS (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 340). — 10. Aus in W. aufgeschwemmtem $Pb(OH)_2$ durch Na_2O_2 oder durch $(NH_4)_2S_2O_8$, schneller in der Wärme. SEYEWETZ u. TRAWITZ. — 11. $Pb(OH)_2$ wird mit konz. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. und KOH gekocht. OVERBECK (*Arch. Pharm.* [2] 85, 6; *J. B.* **1856**, 395). — 12. Pb_3O_4 wird mit KOH geschm. [wodurch PbO ausgezogen wird]. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **51**, (1832) 104). Beim Glühen mit KOH entwickelt Pb_3O_4 keinen Sauerstoff. BERTHOLLET (*Statique chim.* 2, 377). — 13. Man kocht Pb_3O_4 mit überschüssiger verd. HNO_3 und wäscht [ältere Angabe]; zunächst mit HNO_3, dann mit Essigsäure, dekantiert, wäscht mit h. W. und trocknet bei 110°. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 587). Auch durch Alkalihydroxyde. — 14. Aus PbS, das in ein Anodengerüst eingetragen ist, durch Elektrolyse von 1.5%ig. Na_2SO_4-Lsg. Die frei werdende H_2SO_4 wird durch $BaCO_3$ neutralisiert. LUCKOW. Man benutzt als Elektrolyt W., dem so viel Säuren, Alkalihydroxyde oder Salze zugesetzt sind, daß der Widerstand für den Stromdurchgang nicht zu groß ist, daß sich aber H_2S und $PbSO_4$ nicht bilden können. Das PbS ist in Trögen enthalten. F. R. STEIGELMANN (*D. R.-P.* 162107, 16. 1. 1903; *C.-B.* **1905**, II, 863). — 15. Durch Einw. von Cl auf PbS (selbst fein gepulverten Bleiglanz), PbO oder $PbCO_3$ in h. Fll., die nicht zu wenig Alkalihydroxyd enthalten. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. Min.* [5] 4, 221; *J. B.* **1853**, 260). Man fällt eine Lsg. von 4 T. krist. Bleizucker mit 3 T. [oder besser etwas mehr] gel. Na_2CO_3 und leitet in den dünnen Brei Cl, bis sämtliches $PbCO_3$ in [2 1/2 T.] PbO_2 verwandelt ist. WÖHLER (*Ann.* **90**, 383; *J. B.* **1854**, 362). Es entsteht kein $PbCl_2$, sondern NaCl. Vgl. MUCK (*Pharm. Viertelj.* **4**, 546; *J. B.* **1855**, 397); GEUTHER (*Ann.* **96**, 382; *J. B.* **1855**, 397). — 16. Aus neutralen und saueren Bleisalzlsgg. durch Elektrolyse an der Anode. Aus alkal. Lsgg. fällt PbO_2,H_2O. [Vgl. S. 131 u. 225.] [S. a. unter V.] An der Anode setzt sich PbO_2 in Schuppen ab. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 405); BEETZ (*Pogg.* **61**, (1844) 209). Die Abscheidung erfolgt noch bei 12000facher Verd. des Bleisalzes. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, (1829) 219). C-Anoden werden in saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. nicht angegriffen und erhalten einen mit ihnen sehr fest verbundenen glatten PbO_2-Ueberzug, wenn man vor dem Einbringen in das Bad ihre Poren (z. B. durch Paraffin, Fette, feste Fettsäuren, Ceresin) verstopft. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. IND. (*D. R.-P.* 195117, 3. 3. 1906; *C.-B.* **1908**, I, 1105). Soll außerdem Pb an der Kathode dauernd gefällt werden, so muß der $Pb(NO_3)_2$-Elektrolyt durch PbO, $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ oder basisches Carbonat ständig neutralisiert werden. Als Anoden dienen starke Fe-Drahtnetze, als Kathoden mit Bleirohr überzogene Fe-Stäbe. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 140317, 9. 9. 1902; *C.-B.* **1903**, I, 857). — 17. Durch Einw. von O_3 auf basisches Bleiacetat oder durch Schütteln von ozonisiertem Terpentinöl mit Bleiessig. SCHÖNBEIN (*Verh. naturf. Ges. Basel* **2**, 20; *J. B.* **1858**, 57). [Vgl. a. unter b).] Die Rk. mit O_3 tritt bei basischen Bleisalzen schnell, bei normalen langsamer ein. Das Acetat und das Formiat geben unter gewissen Umständen durch wenig O_3 gelbbraune Lsgg., die sich in Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen lange halten, und aus denen HCl, H_2SO_4 und NH_3 fleischrote bis orangegelbe Ndd. fällen. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, 860, 1186; *J. B.* **1882**, 224). — 18. Durch Einw. von H_2O_2 auf Alkaliplumbit-Lsgg., namentlich wenn auf 1 Mol. PbO mindestens 1 Mol. H_2O_2 vorhanden, die Temp. niedrig und NaOH nicht im Ueberschuß ist. [S. a. S. 142; Näheres unter Pb u. Na.] V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] **13**, (1913) 61 [I]). Ausbeute beträchtlich, V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 241 [III]); 40% der ber. an reinem PbO_2 bei folgender Arbeitsweise: Man läßt auf die Lsg. von 6.6 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. eine 0.80 g reines H_2O_2 enthaltende Menge von verd. H_2O_2 wirken, filtriert, wäscht einmal mit W., dann mit 5%ig. HNO_3 und schließlich mit sd. W. bis zur Pb-Freiheit.

Zotier (IV). — 19. Versetzen von H_2O_2 mit einigen Tropfen Bleiessig. Schönbein. Zunächst entsteht kolloides PbO_2 [s. a. unter B, h)], das dann weiter auf H_2O_2 reagiert. Auch nach beendigter Rk. ist noch PbO_2 gel. (Unterschied von Darst. 18). Die Ausbeute [gering, Zotier (III)] an gefälltem PbO_2 nimmt zu mit der Menge des H_2O_2 bis zu einer bestimmten Größe (dann gleich); mit der Basizität des Bleiacetats; mit sinkender Temp. (unter Abnahme der Katalyse des H_2O_2), namentlich zwischen 70° und 50° (über 70° unverändert); mit der Verd. bis zu einem Höchstwert (dann gleich). Enthält die Bleisalzlsg. Alkalinitrat oder -acetat, so fällt PbO neben PbO_2. Aehnlich wie die basischen Bleiacetate verhalten sich die basischen Nitrate und Formiate in nicht zu verd. Lsgg. Verd. Lsgg. liefern nur kolloides PbO_2. V. Zotier (*Bull. soc. chim.* [4] 15, (1914) 402 [II]). Bleisalzlsgg. geben mit alkal. H_2O_2 [Jannasch, *Leitfaden der Gewichtsanalyse*] Ndd. mit wechselndem Gehalt an PbO_2, der besonders bei überreichlichem H_2O_2 stark sinkt. Der Nd. (Bleiplumbat von komplizierter Zus.) aus essigsaurer Lsg. enthält ständig 10 % PbO. Schaumann (*Beiträge zur Jodometrie der Superoxyde, Freiburg* 1903); E. Rupp (*Z. anal. Chem.* 42, (1903) 732). Normale Bleisalze liefern mit H_2O_2 kein PbO_2. Dieses entsteht zunächst, wirkt dann aber mit weiterm H_2O_2 auf neue Mengen Bleisalz (z. B. $Pb(C_2H_3O_2)_2$) unter O-Entw., Zotier (III). Zur Unterscheidung von basischem und normalem Bleisalz geeignet. V. Zotier (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 244 [IV]). — 20. Aus Na_2O_2 und Bleisalzlsgg. Seyewetz u. Trawitz. — 21. Aus $K_2S_2O_8$ und Alkaliplumbitlsg. [aus zunächst entstehendem $Pb(SO_4)_2$], besonders hochprozentig in der Kälte bei großem Ueberschuß an Alkalihydroxyd und $K_2S_2O_8$, z. B. 93 %ig aus 22 g PbO, 40 NaOH, 30 $K_2S_2O_8$, 750 W. Panopolus (341). — 22. Die l. Bleisalze werden durch Persulfat bedeutend weniger als PbO angegriffen und liefern viel $PbSO_4$, die unl. in der Kälte unbedeutend, in der Wärme mehr als die l. In w. saurer Lsg. entsteht wenig PbO_2. Am besten ist die Ausbeute in k. alkal. Lsg., namentlich bei starkem Gehalt an Alkalihydroxyd; die Rk.-Prodd. sind (außer bei Verwendung von $PbSO_4$) frei von $PbSO_4$. Panopolus (339). Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ z. B. Ausbeute 6.3 %, bei Ggw. von Na_2CO_3 50 %. Panopolus (340). — 23. Man schwemmt $PbSO_4$ und MgO in h. W. auf, sättigt mit Cl [über Einw. von Cl und Br auf Bleisalzlsgg. s. a. S. 142/3], unter Druck, filtriert, wäscht mit k. W. und reinigt durch sd. 10 %. NaOH-Lsg. sowie h. HNO_3. Das Prod. enthält mindestens 97 % PbO_2. Basisches $PbSO_4$ erfordert weniger MgO. PbO läßt sich so nicht oxydieren. L. Friderich, E. Mallet u. Ph. A. Guye (*Monit. scient.* [4] 20, II, 514: *C.-B.* 1906, II, 465). — 24. Br gibt in schwach essigsaurer Bleisalzlsg. einen Nd. mit konstant 90.3 bis 91 % PbO_2 ($PbO,9PbO_2$). Rupp. — 25. Man leitet Cl in gesättigte NaCl-Lsg., in die etwas $PbCl_2$ eingetragen ist, und fällt die Plumbatlsg. mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten. Sobrero u. Selmi (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, (1847) 161). Für $PbCl_2$ (fest) + Cl_2 (gasf.) + $2H_2O = PbO_2$ (fest) + 4HCl ist die Gleichgewichtskonstante $K = [H^{\cdot}]^4[Cl']^4/p_{Cl}$ unter der Voraussetzung der vollständigen Ionisierung von HCl und $HPbCl_5 = 2.4 \times 10^{-6}$; der Energiebedarf 43500 Joules. E. W. Wescott (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1335). Aus $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch Cl-Wasser. Kubel (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 180). — 26. Verd. Bleiessiglsg. setzt beim Mischen mit wss. HClO sehr fein verteiltes PbO_2 ab. Pelouze. [S. a. unter Darst. 15.] — 27. Man fügt zu sd. Bleizuckerlsg. so lange NaClO wie ein Nd. entsteht, dekantiert und zieht durch sd. verd. HNO_3 das mit niedergefallene $PbCl_2$ aus. Das so erhaltene PbO_2 ist etwas heller als das gewöhnliche, hat aber dieselbe Zus. und enthält kein H_2O. Winkelblech. — 28. Man versetzt sd. konz. (nicht zuvor angesäuerte) Bleizuckerlsg. mit einer nicht hinreichenden Menge klarer Chlorkalklsg., erhitzt noch einige Zeit, trennt die Fl. vom Nd. und erhitzt diesen wiederholt mit frischer Chlorkalklsg., bis er dunkelbraun geworden ist. Dieses PbO_2 läßt sich leicht waschen und frei von Cl erhalten. Oder ganz fein

zerriebener Bleizucker wird mit einem Ueberschuß von klarer Chlorkalklsg. unter Umrühren gekocht, bis die Fl. nur nach Essigsäure riecht und eine abfiltrierte Probe nicht mehr von H_2S getrübt wird. Rein. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **76**, 235; *J. B.* **1859**, 202). Konz. $PbCl_2$-Lsg. von 50° bis 60° wird so lange mit Chlorkalklsg. versetzt, bis eine filtrierte Probe auf weiteren Zusatz von Chlorkalk keine braune Färbung mehr erzeugt. Man filtriert und wäscht unter Luftabschluß gut aus. A. FEHRMANN (*Ber.* **25**, 1882; *J. B.* **1882**, 337). In der Kälte bildet sich PbO_2 nur äußerst langsam. In der Wärme aber wirkt die entstandene HCl auf PbO_2 ein, und es entwickelt sich Cl. Dies wird vermieden durch Zusatz der entsprechenden Menge $Ca(OH)_2$. Man löst $PbCl_2$ in h. $CaCl_2$-Lsg., gießt in eine Mischung von Chlorkalklsg. mit $Ca(OH)_2$ und kocht am Schlusse. Man kann auch in ein Gemisch von 2 Mol. $PbCl_2$ mit 2 Mol. $Ca(OH)_2$ und W. Chlor einleiten. F. M. LYTE (*Engl. P.* 1721, 12. 4. 1882; *Chem. Ind.* **6**, 160; *C.-B.* **1883**, 572). — 29. Hypobromit verhält sich wie H_2O_2 und Ozon. [S. vorher.] ZOTIER (IV). — 30. Aus J und PbJ_2 in Ggw. von KOH. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 226). — 31. H_2PbFl_6 und ihre Bleisalze in wss. Lsg. werden an der Luft zu PbO_2 zers. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 302). — 32. Man löst Pb_3O_4 bei 40° in überschüssigem Eisessig und zers. [das $Pb(C_2H_3O_2)_4$] durch Wasser. JACQUELAIN; FISCHER u. THIELE. — 33. Ca_2PbO_4 wird mit HNO_3 versetzt oder mit W. unter Druck erhitzt und mit $(NH_4)NO_3$ (oder einem anderen NH_4-Salz, dessen Säure $Ca(OH)_2$ löst) nachbehandelt. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **228**, (1890) 113). — 34. Aus Na_2PbO_3 durch verd. Säuren oder sd. W. quantitativ. M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 224).

Reinigung. — Aus käuflichem läßt sich durch langes Ausziehen mit HNO_3, Waschen und Trocknen ein 99- bis 100 %ig. erhalten (nicht völlig wasserfrei), wenn beim Trocknen 100° nicht überschritten werden. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 82).

b) *Eigenschaften.* b[1]) *Konstitution.* — Ist O:Pb:O, weil in essigsaurer Lsg. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ unter Einleiten von Cl Blei(4)-acetat neben $PbCl_2$ bildet. A. COLSON (*Compt. rend.* **137**, (1903) 660). Von den für Pb^{IV} in Betracht kommenden Formeln $Pb{<}^{O}_{O}$ (mit O–O einfach gebunden) und $Pb{<}^{O}_{O}$ (mit O=O doppelt gebunden) ist die erste wahrscheinlich, weil leicht 1 At. O frei wird und das bei der Reduktion mit SO_2 entstehende Bleisulfit unsymmetrisch $\left(Pb{<}^{SO_2}_{O}\right)$ konstituiert ist, denn es bildet beim Kochen mit Dimethylsulfat in Ggw. von etwas A. Bleimethylsulfonat, gleichgültig ob es durch Einw. von SO_2 auf PbO_2 oder durch doppelte Umsetzung entstanden ist. Gewöhnlich Doppelmoleküle, also: $O{<}^{Pb:O}_{Pb:O}{>}O$. Einfache treten nur bei verd. Lsgg. energischer Reduktionsmittel [s. unter b[3]) Einw. von SeO_2] auf. L. MARINO (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 233; **62**, (1909) 173; *Gazz. chim. ital.* **38**, (1908) I, 249; **39**, (1909) 640).

b[2]) *Physikalische Eigenschaften.* — Natürlicher Plattnerit ist tetragonal; a:c = 1:0.6764. Kleine Prismen von a{100}, am Ende *v*{301}, c{001}, e{101} und x{332}. (101):(001) = 34° 4½′; (101):(011) = 46° 41′; (301):(001) = 63° 46′; (332):(001) = 55° 8′. Ohne deutliche Spaltbarkeit; unebener Bruch. Optisch negativ. YEATES u. AYRES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, (1892) 411). Vgl P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipz.* **1906**, I, 98) u. HINTZE (*Handb.*, *Leipz.* **1915**, II, 1717). Das durch elektrol. oder

chem. Oxydation erhaltene ist kristallinisch, das durch Hydrolyse von Blei(4)-salzen entstehende amorphe viel mehr l. in H_2SO_4 und reaktionsfähiger. Es geht allmählich, namentlich im Licht, in das kristallinische über. F. Dolezalek u. K. Finckh (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1907) 320). Nach (12) braune sechsseitige Tafeln mit gelbem Reflex, Becquerel; nach (6) dunkelbraune stark glänzende optisch einachsige und negativ doppelbrechende stark in die Länge gezogene Prismen. L. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 56). Nach (16) feine Kristallschuppen. Becquerel. Photographische Wiedergabe des elektrolytisch gefällten: Br. Wäser u. R. Kühnel (*Elektrochem. Z.* **18**, (1911/12) 151). Nach (28) körnig-kristallinisch. Böttger. Natürliches eisenschwarz, metallisch glänzend, von braunem Pulver; D. 9.392 bis 9.448. Breithaupt (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 508). Gewöhnlich schwarzrotbraunes Pulver. [Aeltere Angabe.] Größter Durchmesser des Mol. von auf Pt elektrol. abgeschiedenem 0.74 $\mu\mu$, J. Koenigsberger u. W. J. Müller (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 849: *C.-B.* **1906**, I, 171 [I]); 0.84 $\mu\mu$. Gew. einer Schicht von Mol.-Dicke 3.2×10^{-4} mg/qcm, während 7.8×10^{-4} das Reflexionsvermögen eines Pt-Spiegels beeinflussen. J. Koenigsberger u. W. J. Müller (*Physikal. Z.* **12**, 606; *C.-B.* **1911**, II, 656). — D. 8.903, Herpath; 8,933, Kastner; 9.190, P. Boullay; 9.3 für in eben sichtbarer Schicht auf Pt elektrol. abgeschiedenes PbO_2. K. Schreber (*Wied. Ann.* **36**, 662; *J. B.* **1889**, 278); Koenigsberger u. Müller (I). Elektrol. aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. erhaltenes grauschwarzes kristallinisches, das dem Plattnerit ähnelt, hat D. 9.360, Härte 5 bis 6. W. Palmaer (*Medd. Nobelinst.* **5**, (1919) Nr. 31, 1). — Läßt sich zu glatten Körpern pressen, während die Oxyde im allgemeinen pulvrige geben. T. von Hagen (*Z. Elektrochem.* **25**, (1919) 375). — Wird bei 4 $\mu\mu$ Schichtdicke durch seine Eigenfarben sichtbar. Eine auf Pt-Ir-Blech eben wahrnehmbare Schicht von 0.84 $\mu\mu$ Dicke ist zusammenhängend. $n_D = 2.2$. Schreber; Koenigsberger u. Müller (I). — Bildungswärme: PbO (fest + O (Gas) = PbO_2 fest, im Mittel +12140 cal. gegen 17°, Tscheltzow (*Compt. rend.* **100**, 1458; *J. B.* 1885, 201); 10100 cal. bei etwa 14°. F. Streintz (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 698). Die B. des festen aus Pb (fest) + O_2 (gasf.) entwickelt 219000 Joules. E. W. Wescott (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1335). Mittlere spez. Wärmen (c) und Mol.-Wärmen (Mc) eines bei 160° im Luftbad getrockneten PbO_2 I von Kahlbaum bei den mittleren abs. Tempp. T nach A. S. Russell (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 62):

T		139	235	297
c		0.0398	0.0570	0.0648
Mc	gef.	9.52	13.65	15.50
	ber.	9.57	13.11	14.41.

— Ultraviolettes Licht bewirkt die Aussendung elektrischer Ladungen, die (Unterschied von PbO) mit der Dauer der Bestrahlung nicht merklich abnehmen. B. A. Dima (*Compt. rend.* **157**, (1913) 591). — Leitet den el. Strom metallisch. F. Streintz u. G. Neumann (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 97); J. Shields (*Chem. N.* **65**, (1892) 87). Elektrischer Widerstand 0.00023(?) (Cu 0.0000017), K. Bädeker (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 749); eines Drahtes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt $2.3\,[1 + 0.00065\,t] \times 10^{-4}$ Ohm. F. Streintz (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 861). Die von P. Ferchland (*Z. Elektrochem.* **9**, 670; *C.-B.* **1903**, II, 785) gef. 13 bis 16 mal höhern Werte sind falsch. F. Streintz (*Z. Elektrochem.* **10**, 414; *C.-B.* **1904**, II, 284). Spez. Widerstand, gemessen an Accumulatorenstäben, 0.14 bis 0.45 Ohm auf 1 qcm. J. F. Weyde (*Ann. Phys. Beibl.* **16**, 677; *J. B.* **1892**, 429). Spez. Widerstand des kristallinischen bei 18° 0.000845 Ohm, spez. Leitfähigkeit 1180 Ohm^{-1}. Palmaer. Wird durch PbO_2-Pulver Strom mit gleich bleibender Spannung geschickt, so steigt die Stärke zunächst, weil das PbO_2 sich erwärmt und dadurch besser leitend wird; nimmt dann aber wieder ab, weil sich zwischen den Pulverteilchen Funken bilden, die das PbO_2 in schlecht leitendes PbO umwandeln.

Später bleibt die Stromstärke unverändert. Bei höheren Spannungen wächst sie schneller. Durch Einw. elektrischer Schwingungen steigt der Widerstand, vermutlich auch durch Funkenbildung und Reduktion des PbO_2. TH. SUNDORPH (*Wied. Ann.* **69**, 319; *J. B.* **1890**, 191). S. a. S. 115. — Die auf Pt-Ir-Blech elektrol. abgeschiedene zusammenhängende Schicht wird bei 0.84 $\mu\mu$ elektromotorisch wirksam, erreicht erst bei 4.2 $\mu\mu$ den normalen Wert der E.M.K. KOENIGSBERGER u. MÜLLER (I). Absolute Einzelpotentiale von PbO_2 (aus mit H_2SO_4 angesäuerter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. auf verplatiniertes Pt elektrol. niedergeschlagen) gegen n/8. LiCl-Lsgg. in verschiedenen Mitteln bei 20° nach L. KAHLENBERG u. A. S. MC DANIEL (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **9**, (1906) 369) [Mittel aus je 4, bei Amylamin 2 Verss.]:

Lösungsmittel	W.	n/8. H_2SO_4 in W.
Volt	—1.194	—1.746

Lösungsmittel	Aceton	mit W. 4:1 Vol.	1:1 Vol.	1:4 Vol.
Volt	—1.337	—1.094	—1.100	—1.093

Lösungsmittel	Amylamin	mit W. 2:1 Vol.	1:1 Vol.	1:3 Vol.	1:7 Vol.	1:25 Vol.
Volt	—0.612	—0.698	—0.759	—0.764	—0.757	—0.778

Lösungsmittel	Pyridin	mit W. 4:1 Vol.	1:1 Vol.	1:4 Vol.*)
Volt	—0.840	—0.895	—0.944	—1.029

*) [Im Original 1:1, wohl Druckfehler. P.]

b[3]) *Chemisches Verhalten.* α) *Licht und Wärme.* — Licht zers. in Pb_3O_4 und O. — So wirkt auch gelindes Erhitzen; stärkeres liefert O und geschm. gelbes PbO, [ältere Angabe] [s. a. PbO, S. 183]; mittlere Wärme aber Pb_3O_4. J. E. MACKENZIE (*Chem. N.* **99**, 146; *C.-B.* **1909**, I, 1381). Beständig bis unterhalb 450°, P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, 1467; *J. B.* **1892**, 588); bis etwa 280°. Dann bildet sich Pb_2O_3. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* **53**, 59; *J. B.* **1888**, 458). Spaltet bei 290° bis 320° unbedeutend O ab, stärker bei 350°; deutliche Rotfärbung bei 450°. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* **42**, 417; *C.-B.* **1903**, II, 634). Beginn der Dissoziation bei 290°, Ende bei 640°. W. HEMPEL u. C. SCHUBERT (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 729). S. a. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 140). 100 %ig. dissoziiert schon wenig über 100° merklich, entwickelt bei 141° deutlich O, aber unter 200° sehr langsam. Die Trägheit der O-Entw. bleibt bei höherer Temp. und in der Leere. Die Dissoziation über 200° ist sehr stark. Schwarzes hartes, durch Elektrolyse von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. erhaltenes entwickelt O erst bei 250° in der Leere. REINDERS u. HAMBURGER (82, 90). Unter lebhafter Entw. von O, die bald langsamer wird, entsteht bei 350° Pb_2O_3, bei 440° Pb_3O_4. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **86**, 513; *C.-B.* 1878, 261). Unter 100 Atm. O-Druck bleiben von 6.70 % wirksamem O bei 410° 4.6 (ber. für Pb_5O_8 4.13), bei 480° 4.1, bei 530° 3.3 (ber. für Pb_2O_3 3.46). F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 25). Der bei 400° entwickelte O_2 enthält O_3. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 244). — Gibt an viele Stoffe O ab, z. T. unter Feuererscheinung.

β) *Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Verbindungen.* — *Wasserstoff:* H reduziert bei 155°, W. MÜLLER (*Pogg.* **136**, (1869) 51); bei 194° zu PbO, das bei 211° in graugrünes Pb_2O [s. a. S. 181] und bei 235° in Pb übergeht, F. GLASER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 1); bei 300° (im Diphenylamindampf) stark, FRENZEL bei K. FRENZEL, S. FRITZ u. V. MEYER (*Ber.* **30**, (1897) 2517); bei 150° bis 190° zu PbO, bei 190° bis 240° zu graubraunem Pb_2O, bei 250° sehr langsam, bei 300° schnell zu Metall. P. SABATIER u. L. ESPIL (*Compt. rend.* **159**, (1914) 137). Dunkle el. Entladung reduziert

(bei 10 mm Hg) in H bei geeigneter Vers.-Anordnung gemäß dem Faraday'schen Gesetz. CO wirkt im wesentlichen ebenso. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* 1919, 249; *C.-B.* 1920, I, 487). — *Ozon und Wasserstoffperoxyd:* O_3 und stärker ozonisiertes Terpentinöl sowie H_2O_2 reduzieren zu PbO, letzteres die essigsaure Lsg. [s. bei Pb_3O_4, S. 210] zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$. SCHÖNBEIN (*Verh. naturf. Ges. Basel* 2, 20, 113; *J. B.* 1858, 57, 59). H_2O_2 reduziert bei Ggw. von KOH fertig gebildetes PbO_2 nicht, entstehendes zu Pb_5O_7 [S. 211]. BRAUNER (*Ber. Böhm. Ges.* 1885, 295; *Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). [S. a. unter a) Darst. 19.] In Ggw. von HNO_3 wird bei einigem Kochen PbO_2 durch H_2O_2 glatt und vollständig zu PbO reduziert unter B. von O und H_2O. SCHLOSSBERG (*Z. anal. Chem.* 41, (1902) 741); E. PIESZCZEK (*Pharm. Ztg.* 52, (1907) 922). Das PbO_2 wird nur reduziert bei Ggw. von Säure. Aus reinem H_2O_2 wird das wirksame O nur durch Kontaktwrkg. entwickelt. SCHÖNE (*Ann.* 196, (1879) 72); T. GIGLI (*Boll. Chim. Farm.* 12, 675; *Chem. Ztg.* 17, (1893) II, 186). — *Oxyde und Hydroxyde:* W.-Dampf wird in der Wärme unter 230° aufgenommen (z. B. bei 200° in 1½ Stdn. 1.7 % des elektrolytisch auf Pt-Drahtnetz niedergeschlagenen PbO_2) und selbst in trockner Luft unter 300° nur träge und unvollkommen wieder abgegeben. H. J. S. SAND (*Trans. Faraday Soc.* 5, (1910) 209). Swl. in Wasser. KOH bildet beim Verreiben oder Erhitzen K_4PbO_4, in einem gewissen Stadium auch Pb_3O_4. Verreibt man 40 g reines PbO_2 in einer Kugelmühle mit 100 ccm k.-gesättigter KOH, so wird die schwarze Farbe nach 15 Stdn. langsam braun, nach 23 purpurrot, nach 36 hellbraun, nach 42 hell gelbbraun, nach 73 schwach gelblich, nach 103 rein weiß. Die M. enthält dann Kristalle von K_4PbO_4. Aehnliche Ergebnisse liefert nicht völlig reines PbO_2. Doch ist die Färbung zwischen 23 und 42 Stdn. rein rot. Dieselbe Erscheinung wird beim Zusammenreiben von 1 Mol. PbO_2 mit 1 Mol. PbO beobachtet. Löst man die durch Anreiben erhaltene M. in W., so erhält man einen braunen Rückstand von wesentlich PbO_2 (gef. 6.16 % wirks. O, ber. 6.69), eine kolloide Lsg., die beim Kochen eine grünliche M. mit 2.38 % wirks. O abscheidet, und ein metallbraunes Filtrat, aus dem sich eine kaffeebraune M. [s. unter B, h)] aussalzen läßt. MILBAUER (III, 587). Ueber Einw. von PbO auf die Lsg. von PbO_2 in KOH s. unter III, F. [S. 213]. Kocht man die w. Lsg. von 2 g PbO in 15%ig. KOH mit 1 g PbO_2, so scheidet sich aus der trüben Fl. eine rötlichbraune M. ab. MILBAUER (III, 588). 20 ccm NaOH zers. 0.1 g PbO_2 in 15 bis 20 Tagen, bei 100° in weniger als 1 Stde. ZOTIER (IV, 246). Frisch dargestelltes löst sich leicht in wss. NaOH, lange gelagertes nicht. Läßt man 24 Stdn. in der Kälte mit starker NaOH stehen, so ist das PbO_2 viel weniger reaktionsfähig als ein 2 Tage trocken aufbewahrtes Präparat. H. ZOCHER (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 61, 62). — *Stickstoffverbindungen:* NH_3-Gas entwickelt beim Erhitzen stürmisch N und bildet PbO neben $(NH_4)NO_2$ und $(NH_4)NO_3$. O. MICHEL u. E. GRANDMOUGIN (*Ber.* 26, 2565; *J. B.* 1893, 329). — Phenylhydrazin reduziert unter 17° zu schwammigem Pb_2O, bei etwa 60° zu Pb_3O_4; bei höherer Temp. entsteht Pb in nachweisbarer Menge. E. PUXEDDU (*Gazz. chim. ital.* 46, (1916) I, 75). — Si_2N_3H reduziert beim Erhitzen unter Knistern und mit glänzender Feuererscheinung teils zu Pb, teils zu PbO; $SiBr_4,6NH_3$ zu Blei. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 57, 36). — NH_2OH wird unter Entflammung zers. C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 11, 18; *J. B.* 1892, 580). — L. in Untersalpetersäure zu $Pb(NO_3)_2$. HNO_2 wird oxydiert. NO liefert schon bei 15°, am meisten bei 130° basisches Bleinitrat und Pb. H. A. AUDEN u. G. J. FOWLER (*Chem. N.* 72, 163; *J. B.* 1895, 561). Die Reduktion zu basischem Nitrat durch NO_2 ist bei 315° vollständig. N_2O und NO geben O und PbO. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114,

(1892) 1476; **120**, (1895) 618; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 348; *J. B.* **1896**, 411). Wird NO mit W. geschüttelt, das PbO_2 aufgeschwemmt enthält, und der O der Luft möglichst ausgeschlossen, so entstehen ausschließlich Nitrite. Schon nach 1stündigem Durchleiten der NO ist die Lsg. deutlich gelb gefärbt, nach 3 Stdn. enthält sie in 1 l beinahe 4 g $Pb(NO_2)_2$. Bei weiterem Einleiten scheiden sich rhombische wenig gefärbte Kristalle eines basischen Bleinitrits ab. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, 1476; *J. B.* **1892**, 589). Höhere Stickstoffoxyde werden sehr gut absorbiert. PREGL (*Die quant. Mikroelementaranalyse, Berlin* **1917**); CH. GREINACHER (*Helv. Acta* **2**, 76; *C.-B.* **1919**, IV, 712). NO_2 wird (bei der Verbrennung N-haltiger organischer Stoffe) von PbO_2 im Schiffchen selbst bei lebhaftem Gasstrome bei Ggw. von überschüssigem O sicher aufgenommen. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* **42**, 419; *C.-B.* **1903**, II, 1634). Unl. [?] in konz. HNO_3. E. FRANKE (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 477). Etwas l. in HNO_3. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 731). L. bei 25° in 5.3 n. HNO_3 zu 0.104, in 11.5 n. zu 1.57 Millimol/l. EMK. einer Pt-Elektrode in n.-Lsgg. von $Pb^{····}$- und $Pb^{··}$-Ionen (Oxydationspotential $Pb^{····}/Pb^{··}$ [s. a. das des $Pb(SO_4)_2$]) + 1.8 Volt gegen die H-Elektrode. R. ABEGG u. A. C. CUMMING (*Proc. Faraday Soc.*, Nov. **1906**; *Z. Elektrochem.* **13**, 19; *C.-B.* **1907**, I, 528). HNO_3 greift bei gelegentlichem Rühren in 8 Tagen merklich an, zers. in 15 Tagen (20 ccm Säure auf 0.1 g PbO_2) vollständig; wirkt bei 100° in 3 Stdn. ZOTIER (IV, 245). Aus sehr stark salpetersaurer Lsg. läßt sich PbO_2 elektrol. nicht quantitativ fällen. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **3**, (1897) 530). Verd. HNO_3 (z. B. 0.5 n.) löst bei längerm Kochen weniger PbO_2 als bei kürzerm, konzentriertere (z. B. 2 n.) schwieriger, aber selbst 99.85%ig. mit der Zeit vollkommen unter O-Entw. Zunächst bildet sich vielleicht $Pb(NO_3)_4$. Der Feinheitsgrad ist von Einfluß. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 241; *Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 551). $HNO_3 + NaNO_2$ liefern $Pb(NO_3)_2$ und $NaNO_3$. E. SZTERKHERS (*Ann. chim. anal.* **7**, (1902) 214).

γ) *Schwefel, Schwefel- u. Selenverbindungen.* — S (1/6 T.) wird beim Verreiben mit glänzender Flamme entzündet und bildet PbS. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **62**, (1807) 221). Ein Gemenge von 2 T. PbO_2 und 1 T. S entzündet sich durch konz. H_2SO_4; eines, das zugleich P enthält, beim Reiben unter heftiger Explosion. GRINDEL (*Schw.* **15**, (1815) 478). — H_2S bringt beim Ueberleiten über angefeuchtetes oder trocknes PbO_2 die M. zum Glühen und verbrennt mit fahlblauer Bleiflamme. Auch zum augenblicklichen Entzünden von Explosionsgemischen verwertbar, indem man z. B. auf mit W. vollkommen durchtränkte Schießbaumwolle kleine Häufchen von PbO_2 bringt und H_2S darüber leitet. Mennige zeigt die Rk. nicht. L. VANINO u. O. HAUSER (*Ber.* **33**, 625; *C.-B.* **1900**, I, 755). Wss. oder alkoh. Lsg. von H_2S wird durch überschüssiges gepulvertes PbO_2 unter B. von PbS vom H_2S befreit. Ebenso wird $(NH_4)HS$ völlig zu NH_3 und S unter B. von PbS zers. Die Rk. verläuft nach VRAZIU unter starker Erwärmung, die, wenn konz. $(NH_4)HS$-Lsg. auf einmal mit einem Ueberschuß von PbO_2 versetzt wird, zur Selbstentzündung führen kann. Das Verhalten kann in der Analyse mit Vorteil zur Entfernung des $(NH_4)HS$ aus dem Filtrat der $(NH_4)HS$-Gruppe benutzt werden. ST. BOGDAN (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 594; *C.-B.* **1903**. II, 394). Gelbes Ammoniumsulfid führt in PbS über. E. PRIWOZNIK (*Ber.* **6**, (1873) 1291). — SO_2 bringt bei gewöhnlicher Temp. zum Rotglühen und verwandelt in $PbSO_4$. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* **4**, (1825) 434); E. J. RUSSELL u. N. SMITH (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 41; *J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 340); D. LL. HAMMICK (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 388). Frisch gewaschenes und nicht zu trocknes PbO_2 absorbiert SO_2 gut; bei Ggw. von O wird nur wenig SO_3 durch Oberflächenwrkg. gebildet. E. J. RUSSELL (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 41; *J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 352). Hält in der Hitze SO_2 als $PbSO_4$ zurück, HENRY (*J. Pharm.* **20**, (1834) 59); bei der Verbrennung organischer Stoffe unter

allen Umständen. Die Aufnahme von SO_3 durch PbO_2 ist bei 300° vollständig. DENNSTEDT u. HASSLER. Auch wss. SO_2 verwandelt in $PbSO_4$, in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller. A. VOGEL. Die Rk. führt ohne B. von Dithionat zunächst zu $PbSO_3$ unter Entw. von 1 At. O. Dieser oxydiert SO_2 zu SO_3; die H_2SO_4 kann $PbSO_4$ bilden. MARINO. L. in wss. $SO_2 + HCl$ unter B. von $PbSO_4$ und Entw. von 84400 cal., F. STREINTZ (*Monatsh.* 15, (1894) 285), 76700 cal. F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 53, (1894) 698). Konz. H_2SO_4 gibt beim Erhitzen O und $PbSO_4$. [Aeltere Angabe.] Konz. H_2SO_4 löst in 1 l bei 22° etwa 10 Millimole des krist. PbO_2, 99.5 des durch Hydrolyse erhaltenen, solche mit 0.32 Mol. auf 1 Mol. W. verschwindende Mengen (ber. 0.82 Millimole Pb^{IV}/l (c) für 0.32 Mol. H_2SO_4/1 Mol. $H_2O(\nu)$, 0.40 für 0.30, 7×10^{-2} für 0.25, 8×10^{-3} für 0.20, 5×10^{-4} für 0.15, 1×10^{-5} für 0.10; nach $\log c = 2.709 + 7.87 \log \nu + 3.45 \nu$. DOLEZALEK u. FINCKH. H_2SO_4 greift bei gewöhnlicher Temp. langsamer an als HNO_3. Die vollständige Zers. erfordert 25 bis 30 Tage, bei 100° 3 bis 4 Stdn. Das $PbSO_4$ ist amorph. ZOTIER (IV, 245). Oxydationspotential in H_2SO_4: O. F. TOWER (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 20). — $H_2S_5O_6$ liefert in h. Lsg. unmittelbar H_2O und PbS_4O_6. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 151). PbO_2 wirkt nur auf $H_2S_2O_4$, nicht auf $H_2S_4O_6$. W. SPRING (*Ann.* 201, 377; *J. B.* 1880, 259). $Na_2S_2O_3$ (0.1 n. Lsg.) zers. bei Ggw. von Essigsäure in der Kälte vollständig, M. LIEBIG (*Z. angew. Chem.* 14, (1901) 828); bildet in starkem Ueberschuß sehr schnell PbS_2O_3. Bei ungenügender Menge $Na_2S_2O_3$ (50 ccm auf 0.5 g PbO_2) liefert das entstehende $Na_2S_4O_6$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ Bleitetrathionat, das sich teilweise zu PbS, $PbSO_4$ und PbS_2O_3 zers. CHWALA u. COLLE (223). — *Selenverbindungen:* H_2SeO_3 reduziert in verd. Lsg., auch bei längerem Kochen, nicht; bildet bei mittlerer Konz. hauptsächlich $PbSeO_3$, mit geringen Mengen $PbSeO_4$, bei starker Konz. neben $PbSeO_3$ auch $Pb_2Se_2O_7$ [s. dieses]. Die frei werdende Menge O ist geringer als sie $PbO_2 = PbO + O$ entspricht, nähert sich dem ber. Wert je mehr, je weniger gelb das Prod. der Rk. ist. [Tabelle im Original.] P. MARINO (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908), I, 859; *Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 452).

δ) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Erhitztes PbO_2 hält aus einem Gasstrom, mit Ausnahme des J, die Halogene und ihre Säuren sicher zurück. Die Aufnahme von Cl und Br beginnt bei 200° bis 220° und ist bei 260° bis 280° vollständig. Cl bildet unter 350° nur $PbCl_2$, darüber und von 450° ab vollständig Bleioxychlorid, Br und HBr ausschließlich Oxybromid. HCl und HBr werden sicher bei 260° bis 280° gebunden. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anorg. Chem.* 42, 417; *C.-B.* 1903, II, 634). Fl. Cl wirkt nur bei Ggw. von HCl ein. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102, Fußnote). Einw. auf Metallhaloide bei Ggw. von Essigsäure: C. L. MÜLLER u. G. KIRCHER (*Ber.* 15, 812; *C.-B.* 1882, 354). Im starken HCl-Strom entstehen $PbCl_2$, H_2O und Chlor. A. ALESSI (*Ber.* 22, 485; *J. B.* 1889, 331). Wss. Halogenwasserstoffsäuren verwandeln in die Bleihaloide unter B. von H_2O und freien Halogenen. [Aeltere Angabe.] HFl löst nicht, BRAUNER; wenig, besser frisch durch W. gefälltes. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 302). [S. a. bei H_2PbFl_6; Einw. von k. HCl bei $PbCl_4$.] HCl wird adsorbiert, sodaß konz. Lsgg. von NH_4Cl (schwach sauer) sowie KCl und NaCl (neutral) nach Eintragen von PbO_2 (frisch mit Cl aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. gefällt und bis zum Verschwinden der sauern Rk. gewaschen) auf Lackmus sehr deutlich alkal. reagieren. H_2O_2 und Cl sind nicht nachzuweisen. Das stark sauer reagierende K_2PbCl_6 kann nicht entstanden sein. ZOCHER (61). HJ geht durch sehr viel PbO_2 zum kleinen Teil in HJO_3 über. CHWALA u. COLLE (228). KJ wird unter Abscheidung von J zerlegt, SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 162; *J. B.* 1849, 222); in Ggw. von W., namentlich aber von Säure. In Ggw. von

$NaC_2H_3O_2$ kann neben PbO_2 Jod bestehen. Im alkal. Mittel bildet sich PbO_2 aus PbJ_2 und J. CHWALA u. COLLE (226). — Wss. HClO verwandelt in $PbCl_2$ unter Entw. von O (mit wenig Cl). BALARD. HJO_3 wird zum kleinen Teil zu HJO_4 oxydiert. Gleichzeitig verschwindet viel Sauerstoff. E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER (*Ber.* **35**, (1902) 2652). [S. a. S. 137.] — SO_2Cl_2 reagiert schon in der Kälte unter B. von $PbSO_4$, $PbCl_2$ und O, im Ueberschuß beim Erhitzen auch unter Cl-Entw. E. SPELTA (*Gazz. chim. ital.* **34**, I, 262; *C.-B.* **1904**, II, 88). $SOCl_2$ bildet bei 150° im geschlossenen Rohr leicht $PbCl_2$ und SO_2Cl_2, außerdem bei 2 Mol.: 1 Mol. PbO_2 noch SO_2, bei 1:1 statt dessen $PbSO_4$. H. B. NORTH u. A. M. HAGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 543).

ε) *Phosphor und seine Verbindungen.* — Beim Zusammenreiben mit rotem P Entzündung, mit gelbem Explosion. [Aeltere Angabe.] Mit wss. H_3PO_2 entsteht $Pb_3(PO_3)_2$. WURTZ. H_3PO_3 wird zu H_3PO_4 oxydiert. A. SÄNGER (*Ann.* **232**, 14; *J. B.* **1886**, 346). H_3PO_4 (50 %ige) zers. erst in Monaten vollständig. Phosphat kristallinisch. ZOTIER (IV, 246). PCl_3 bildet $PbCl_2$, $Pb(PO_3)_2$ und $POCl_3$, unter Feuererscheinung, wenn man PbO_2 in erwärmtes PCl_3 einträgt, noch stärker, wenn man PCl_3 zu PbO_2 tropft, nur unter Zischen beim Eintragen von PbO_2 in k. PCl_3. A. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 449; *C.-B.* **1872**, 95).

ζ) *Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — C reduziert bei 260°, CO bei 80°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, 1; *J. B.* **1875**, 234). CO_2 wird beim Erhitzen für die Elementaranalyse zuweilen zurückgehalten (ohne daß selbst bei übermäßiger Hitze Pb_3O_4 oder PbO entsteht), H. WEIL (*Ber.* **43**, (1910) 149); wird bei 100° bis 350° nicht aufgenommen, unter 100° in geringen Spuren (wohl durch Adsorption). M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Ber.* **43**, (1910) 1197). — $K_2C_2O_6$ reduziert. L. J. CONSTAM u. A. v. HANSEN (*Z. Elektrochem.* **3**, 137; *J. B.* **1896**, 171). — Wss. HCN liefert $Pb(CN)_2$ unter B. von H_2O und $(CN)_2$. [Aeltere Angabe.] — H. Essigsäure reduziert. SACHER. L. in $NaC_2H_3O_3$ (bei nicht zu großen Mengen, zu starker Konz. und ohne Kochen) als Natriumplumbat. CHWALA u. COLLE (227, 229). — Oxalsäure liefert beim Zusammenreiben gleicher Teile ohne Entzündung $PbCO_3$, W.-Dampf und CO_2. BÖTTGER. Oxalsäure-Lsg. bildet in der Kälte äußerst langsam, aber vollständig PbC_2O_4 unter O-Entw. CHWALA u. COLLE (241). Erglüht beim Zusammenreiben mit $^1/_8$ T. Traubensäure, Gerbstoff oder Zucker, oder mit $^1/_6$ T. Weinsäure, Gallussäure, Traubenzucker oder Mannit. BÖTTGER. Kaliumtartratlsg. (n.) löst ohne O-Entw. F. C. KRAUSKOPF (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 943). — Erhitzen mit Terpentinöl oder Zuckerlsg. reduziert zu PbO. A. VOGEL. — Organische Farbstoffe werden entfärbt. SCHÖNBEIN. — Guajaktinktur wird blau gefärbt, R. DUPOUY (*Répert. Pharm.* **1897**, 346; *Pharm. C.-H.* **38**, 705; *J. B.* **1897**, 453); Diphenylamin in Ggw. von konz. H_2SO_4 oder von HCl, C. G. HINRICHS (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 1002; *C.-B.* **1905**, II, 1285); Tetramethyldiamidodiphenylmethan in essigsaurer Lsg. Die Blaufärbung ist in der Hitze beständig und tritt noch bei 1:3000000 PbO_2 ein. Bleisalze reagieren nicht. A. TRILLAT (*Compt. rend.* **136**, 1205; *C.-B.* **1903**, II, 68). Befördert bei vielen organischen Verbb. die Oxydation durch schm. KOH. S. z. B. C. GRAEBE u. H. KRAFT (*Ber.* **39**, 794; *C.-B.* **1906**, I, 1153). Katalysatorische B. von Harnstoff s. S. 141; Oxydation organischer Stoffe mit PbO_2-Anode auf S. 137.

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Schm. $KClO_3$ reduziert zu Pb_3O_4. W. R. HODGKINSON u. F. K. L. LOWNDES (*Chem. N.* **59**, 63; *J. B.* **1889**, 357). — Mg_3N_2 reagiert lebhaft. A. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, (1896) 135; *J. B.* **1897**, 779). — $TiCl_3$ wird beim Kochen oxydiert. L. MOSER (*Chem. Ztg.* **39**, 245; *C.-B.* **1915**, I, 1184). — $SiCl_4$ bildet $PbCl_2$, PbO,

SiO_2 und Chlor. G. RAUTER (*Ann.* 270, 236; *J. B.* 1892, 644). — $Cr_2(SO_4)_3$-Lsg. wird zu CrO_3 oxydiert. E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 863). — Mo und W-Pulver erglühen beim Erhitzen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 969; *Compt. rend.* 122, (1896) 1289). — $Mn^{··}$-Lsgg. werden beim Erwärmen mit PbO_2 und stark verd. HNO_3 durch $HMnO_4$ purpurrot. W. CRUM (*Ann.* 60, (1846) 219). [Weiteres s. ds. Handb. III, 2, 238.] MnO_2 wird in Ggw. von verd. HNO_3 oder H_2SO_4 zu Mn_2O_7 oxydiert. Manganosalze liefern MnO_2. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 162; *J. B.* 1849, 222). Die sd. Lsg. irgend einer Manganverb. in rauchender HCl wird dunkelgrünschwarz mit gelblichem Stich durch B. von $MnCl_4$. Pb_3O_4 wirkt nicht so. L. L. DE KONINCK (*Bull. Assoc. Belge* 16, 94; *C.-B.* 1902, II, 141). $MnSO_4$ wird bei Ggw. von H_2SO_4 oder HNO_3 violett unter B. von $Mn_2(SO_4)_3$. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 37, 545; 38, 210; *J. B.* 1899, 397). Das Gemenge mit C und MnO_2 entwickelt heftig Sauerstoff. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 97, 196; *J. B.* 1883, 374). Dieser läßt sich bequem darstellen aus PbO_2 und mit HNO_3 angesäuerter $KMnO_4$-Lsg. H. N. MORSE (*Ber.* 30, 48; *J. B.* 1897, 876). Das Mn und Fe werden aus ihren Salzlsgg. gefällt. L. LUCAS (*D. R.-P.* 154085, 1. 11. 1903; *C.-B.* 1904, II, 926). — Fein verteiltes As wird beim Schütteln in Ggw. von W. oxydiert; As_2O_3 zu As_2O_5, SCHÖNBEIN; letzteres nur in starkem wss. NaOH, nicht in W. oder NH_3. C. REICHARD (*Chem. Ztg.* 22, 774; *J. B.* 1898, 764). — Fein verteiltes Sn wird beim Schütteln in Ggw. von W. oxydiert. SCHÖNBEIN. $SnCl_2$ liefert unter einer Temperaturerhöhung von 13° ein Gemenge von $PbCl_2$ und SnO_2. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, (1833) 84). — Fein verteiltes Pb wird beim Schütteln in Ggw. von W. oxydiert. SCHÖNBEIN. Der Austausch von Pb-Att. gegen eine $Pb(NO_3)_2$-Lsg. erfolgt viel langsamer als beim Metall [S. 144]. G. v. HEVESY (*Physikal. Z.* 16, 52; *C.-B.* 1915, I, 652). — $FeSO_4$ in molekularen Mengen) liefert beim Erhitzen Fe_2O_3 (venezianisches Rot). J. G. MC INTOSH (*Chem. N.* 89, 197; *C.-B.* 1904, I, 1396). Ferrosalze, auch $K_4Fe(CN)_6$, werden oxydiert, SCHÖNBEIN; $FeSO_4$ quantitativ. C. RUSSO u. G. SENSI (*Gazz. chim. ital.* 44, (1914), I, 9). $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ wird gebläut. SCHÖNBEIN. — Wirkt (durch Radioaktivität) schwach auf die photographische Platte. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* 42, (1909) 147). — L. in $HgNO_3$ völlig zu $Hg(NO_3)_2$ und PbO. LEVOL.

PbO_2 ist amphoter. Sein Charakter als Anhydrid einer schwachen Säure zeigt sich in den *Plumbaten*, die sich [vgl. unter B.] von den teilweise an sich nicht bekannten Säuren H_2PbO_3, H_4PbO_4 und $H_2Pb(OH)_6$ ableiten. Als ein Pb^{II}-Salz von H_2PbO_3 ist Pb_2O_3 [S. 211], als eins von H_4PbO_4 die Verb. Pb_3O_4 [S. 203] aufzufassen. S. a. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 226).

c) *Zusammensetzung:*

			PLATTNER.	BERZELIUS.
Pb	207	86.61	86.2	86.51
2O	32	13.39	13.8	13.49
PbO_2	239	100.00	100.0	100.00

Die Analyse von PLATTNER bezieht sich auf natürliches PbO_2. Plattnerit aus Wanlockhead, D. 8.8 bis 8.96, mit gegen 3% $CaCO_3$ sowie Spuren von As_2O_5, V_2O_5 und P_2O_5; aus Leadhills, D. 9.27, mit PbO und Vanadium, M. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 8, (1889) 200; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 38, (1889) 250); aus Idaho, D. 7.25, mit 90.99 (91.03)% PbO_2, 5.69 (5.86) Fe_2O_3, 0.07 (0.07) ZnO, 0.2 Al_2O_3 + 2.68 SiO_2 (3.00), Summe 99.71 (99.96). J. D. u. E. N. HAWKINS (*Am. J. sci.* [*Sill.*] [3] 38, (1889) 165). — Käufliches weist stets CO_2 auf, das es beim Erwärmen im Verbrennungsrohr auf 280° tagelang entwickelt, auch wenn

es vorher mit 65%ig. HNO_3 stundenlang auf dem Wasserbad oder mit gleichen Teilen syrupöser H_3PO_4 auf 150° erhitzt worden ist. H. Weil (*Ber.* **43**, (1910) 149). Fast jedes PbO_2 des Handels enthält organische Stoffe, sodaß beim Erhitzen im O-Strom auf 250° bis 300°, in fast doppelter Menge bei 400° bis 450°, CO_2 entweicht. M. Dennstedt u. F. Hassler (*Ber.* **43**, 1197; *C.-B.* **1911**, I, 2032). Drei Proben von „analysiertem" Bleiperoxyd des Handels enthielten unter 50, etwas über 60 und etwa 95% PbO_2. W. F. Edwards (*Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 36). PbO_2 kann H_2SO_4 und Cl enthalten. M. Dennstedt u. F. Hassler (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1562).

B. *Wasserhaltig.* a) *Verschiedenes.* — Das bei Elektrolyse von Bleilsgg. [S. 122 u. 136] abgeschiedene PbO_2 enthält häufig, namentlich aus alkal. Lsgg., wechselnde Mengen H_2O. Wasserfrei wird es sicher bei 180°. — Gießt man die rötlichgelbe klare Lsg. von H_2PbCl_6, die durch Einw. von Cl und HCl auf $PbCl_2$, Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 765), oder durch Lösen von PbO_2 in k. HCl entsteht, in viel W., sättigt mit überschüssigem KOH, wäscht den Nd. unter Dekantieren und trocknet an der Luft, so enthält die braune Verb. etwa 3 Mol. H_2O, die bei 150° fortgehen. A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 241). — Oxydiert J in wss. Lsg. zu HJO_3 und geht in durchsichtige kleine Flitter von $3PbO,H_2O$ über. Man trägt es so lange in die gesättigte J-Lsg. ein, wie es sich noch entfärbt. Die Rk. verläuft sehr langsam und erfordert sehr viel W., dessen CO_2-Gehalt zur Verunreinigung mit $PbCO_3$ führt. Dieses entsteht allein bei Luftzutritt. Aus Pb_3O_4 bereitetes PbO_2 reagiert noch langsamer. Wss. Cl- und Br-Lsgg. wirken nicht, weil $HClO_3$ und $HBrO_3$ selbst in Lsg. unter Wärmeabsorption entstehen. Mit KJ-Lsg. bildet sich unter Luftabschluß allmählich $PbO,PbJ_2,{}^1/_2H_2O$ [s. dieses], während KCl- und KBr-Lsg. nicht wirken. Ditte (240, 242). Leitet man in die KJ-Lsg., in der die Verb. aufgeschwemmt ist, CO_2 (oder tritt Luft hinzu), so werden unter Freiwerden von Jod K_2O und PbO gebildet, die sofort in $KHCO_3$ und $Pb(HCO_3)_2$ übergehen. Bei Ggw. von sehr wenig KJ fällt $PbCO_3$; bei Ggw. eines Ueberschusses entsteht PbJ_2, daraus PbO,PbJ_2 und daraus (je nach der Menge des $KHCO_3$) $K_2CO_3,Pb_2OJ_2,3H_2O$ oder $3K_2CO_3,2Pb_2OJ_2,2H_2O$. Bleibt noch mehr KJ unzers. in der Fl., so gehen die letztern Verbb. teilweise oder vollständig in $K_2PbJ_4,4H_2O$ über. Ist gleichzeitig die Menge des $PbO_2,3H_2O$ so groß, daß eine zur Verhinderung der Zers. der Verb. $K_2CO_3,K_2PbJ_4,3H_2O$ hinreichende Menge $KHCO_3$ entstehen kann, so ist jene Verb. das Enderzeugnis der Rk. Erhitzen wirkt wie Verminderung der Menge des KJ oder Vermehrung der des $KHCO_3$: Die Rk. geht durch die erwähnten Verbb. rückwärts, bis schließlich $K_2Pb_2(CO_3)_3$ entstanden ist, das sich immer bei überschüssigem $KHCO_3$ bildet. Ohne Rühren verlaufen die Rkk. langsam: Die B. von $K_2CO_3Pb_2OJ_2,3H_2O$ oder von $3K_2CO_3,2Pb_2OJ_2,2H_2O$, sowie die von $K_2Pb_2(CO_3)_3$ erfordert Stunden. Ditte (247). Vor K_2CO_3,Pb_2OJ_2 und $K_2Pb_2(CO_3)_3$ entsteht, wenn zu einer KJ-Lsg. $KHCO_3$ und dann etwas PbO_2,aq., gefügt wird, aus letzterem, während das J sich abscheidet [und vom KJ gel. wird], eine braune voluminöse M., die bald zu einem blauen Nd. zusammensinkt. [Weiteres s. bei den Bleioxyjodiden.] Ditte (251).

Beständig ist nur die wasserfreie Verb. Die als chem. Hydrate betrachteten Körper sind Gele. [S. unter b).] H. Zocher (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 60).

b) *Mit* ${}^2/_3$ *Mol.* H_2O [?]. $3PbO_2,2H_2O = H_4Pb_3O_8$. *Pyrobleisäure, Tribleisäure.* — Die Verb., die man sich durch Polymerisation von H_2PbO_3 unter Austritt von H_2O ($3H_2PbO_3—H_2O$) entstanden denken kann, ist in der Verb. Pb_5O_8 [S. 213] anzunehmen. F. Fischer u. H. Ploetze (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 21). Sie bildet die Säure der graubraunen Verb. $CaH_2Pb_3O_8$. G. Kassner (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 386 [I]).

c) *Mit* $^3/_4$ *Mol.* H_2O. $4PbO_2,3H_2O$. *Tetrableisäure.* $H_6Pb_4O_{11}$. Ist in der gelblichen Verb. $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$ anzunehmen. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 233, (1895) 501). Gespannter Dampf oder überhitztes W. unter Druck liefern von dieser Verb. und den andern Polybleisäuren keine Abbauprodd. (Gegensatz zu den Polykieselsäuren.) G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 255, (1917) 130).

d) *Mit 1 Mol.* H_2O. PbO_2,H_2O. *Bleihydroperoxyd.* α) $PbO(OH)_2$ oder H_2PbO_3. *Metableisäure.* — 1. Durch 12stündige Elektrolyse [s. a. BERZELIUS (*Pogg* 4, (1825) 139)] einer möglichst wenig freies NaOH enthaltenden Lsg. von Natriumbleitartrat [vgl. *Pogg.* 139, (1870) 4] mit 2 Daniell'schen Elementen an der Pt-Blechanode. Trocknen über H_2SO_4. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (1 : 8) bildet wasserfreies PbO_2, D. 9.045; eine verdünntere Lsg. ein Gemenge von PbO_2 und PbO_2,H_2O. — 2. Durch Elektrolyse von wenig NaOH enthaltendem W. wird die aus PbO (durch vorsichtiges Glühen von $Pb(NO_3)_2$) bestehende Anode nach mehreren Tagen vollständig in PbO_2,H_2O verwandelt. Mit stärkeren Strömen erhält man nur $Pb(OH)_2$ unter heftiger Entw. von O. — Nach (1) blauschwarz, glänzend, D^{15}. 6.267. W. WERNICKE (*Pogg.* 141, (1870) 109 [I]). Brechungsindices: C 1.801, D 1.862, E 1.944. W. WERNICKE (*Pogg.* 139, 172; *J. B.* 1870, 164). — Beim Glühen gef. nach (1) 13.16% Verlust, nach (2) 13.49 (ber. für $O + H_2O$ 13.19). WERNICKE (I). — *Metaplumbate* sind bekannt. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 378; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 107).

β) $H_4Pb_2O_6$. *Dibleisäure.* — Ist in der gelben Verb. $CaH_2Pb_2O_6$ anzunehmen. KASSNER (I, 380, 386).

e) *Mit 2 Mol.* H_2O. $PbO_2,2H_2O$. *Bzw.* $Pb(OH)_4$ oder H_4PbO_4. *Orthobleisäure.* — Ist nur in den Salzen, den *Orthoplumbaten*, bekannt, wie in dem Ca_2PbO_4 und in dem Pb_2PbO_4, der Mennige.

f) *Mit 3 Mol.* H_2O (?). — S. unter a).

g) *Mit 4 Mol.* H_2O. — $PbO_2,4H_2O$. Bzw. $H_2[Pb(HO_6)]$. *Hexaoxyplumbisäure, Bleisäure* schlechthin. — Frei nicht dargestellt. — Die *Plumbate* (*Hexaoxyplumbate*) entstehen durch Schm. von PbO_2 mit Alkalyhydroxyden oder durch Fällen anderer Metallsalze mit Alkaliplumbaten. — Die Plumbisäure ist eine sehr schwache Säure, schwächer als $Si(OH)_4$ und $Sn(OH)_4$, während die Basizität der Elemente in der Reihenfolge Si, Pb, Sn zunimmt. In $K_2Pb(OH)_6$-Lsg. ist nur eine kleine Menge nicht hydrolysiert, eine umso geringere je größer die Verd. ist. Schon in der Lsg. n/82.48 ist das Plumbat vollständig in Alkali und kolloide Plumbisäure) [s. unter h)] gespalten. N. PARRAVANO u. G. CALCAGNI (*Gazz. chim. ital.* 37, II, 264; *C.-B.* 1907, II, 1901). [Das Bleisalz s. unter III. E., b), S. 212.]

h) *Kolloides Bleiperoxyd. Kolloide Plumbisäure.* — 1. Aus verd. Alkaliplumbitlsg. durch H_2O_2. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 13, (1913) 61 [I]). — 2. Aus verd. Lsgg. von basischem Bleinitrat und -formiat allein, aus denen von basischen Acetaten neben kristallinischem. Das PbO_2 ist höchstwahrscheinlich mit PbO verbunden, und die Verb. wird durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Lsg. gehalten. Die ziemlich beständigen Lsgg. haben die Eigenschaften kolloider Aufschwemmungen. Sie zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einer breiten dunkeln Bande, die den brechbarsten Teil des sichtbaren Spektrums verdeckt und nach Rot hin schwächer wird. Sie machen aus Jodiden J frei; werden durch Sulfit, Formaldehyd und Glukose in der Wärme reduziert, durch Methyl- und Aethylalkohol nicht; geben mit dem Bach'schen Reagens m-Phenylendiamin und Guajacolhämoglobin, dieselben Rkk. wie H_2O_2. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 15, (1914) 402 [II]). — 3. Man oxydiert in Ggw. von Gummiarten (insbesondere von Gummi arabicum

oder von Stärke) Pb-Salzlsg. und dunstet ein oder fällt mit Alkohol. CHEM. FABR. VON HEYDEN, A.-G. (*D. R.-P.* 227491, 22. 5. 1909; *C.-B.* **1910**, II, 1420). — 4. $K_2Pb(OH)_6$ ist schon in n./82.48-Lsg. vollständig in KOH und kolloide Plumbisäure gespalten. N. PARRAVANO u. G. CALCAGNI (*Gazz. chim. ital.* **37**, II, 264; *C.-B.* **1907**, II, 1901). Man verd. $K_2Pb(OH)_6$-Lsg. mit W., wodurch sie sich immer dunkler kastanienbraun färbt und immer stärker alkal. wird. Das PbO_2, das anfangs in Ggw. von großen KOH-Mengen in Lsg. bleibt, ist nach der Dialyse, wobei keine Spur PbO_2 durch das Pergament geht, sehr empfindlich gegen KOH. Die PbO_2-Lsg. kann filtriert, eingedampft, gekocht und zum Frieren gebracht werden, ohne sich zu verändern. Beim Elektrolysieren mit hoher Spannung wandert das PbO_2 zur Anode und wird bei langem Stromdurchgang dort zum Teil ausgeflockt. KOH ist als Solbildner stets in der kolloiden Lsg. anwesend, auch wenn er von Lackmuspapier nicht mehr nachgewiesen werden kann. Je nach der Dauer der Dialyse ist in Lsg. $PbO_2 : K_2O = 7:1$ bis $15:1$. Letztere Lsg. enthält auf 98% PbO_2 2% K_2O. Bei weiterer Abnahme der Verunreinigung sinkt die Beständigkeit stark. Die Gallerte von PbO_2, aq., die sich aus der ursprünglichen Lsg. abscheidet, geht leicht wieder in Lsg., da sie KOH enthält. Die ebenso aussehende Gallerte, die sich auf der Dialysatormembran absetzt, ist unl. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 542; *Gazz. chim. ital.* **37**, I, 171; *C.-B.* **1907**, I, 222). Setzt man zu 5 ccm des Hydrosols, das in 1 l 0.759 g PbO_2 und 0.022 g K_2O enthält, 1 ccm von 0.01-n. Elektrolyt-Lsgg., so fällen sofort und vollständig KJ, $K_4Fe(CN)_6$, $K_2H_4C_4O_6$ und KFl; teilweise $K_2C_2H_3O_2$, K_2CrO_4, KJO_3, KNO_3, K_2SO_4, KSCN, KCl, KBr, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_3$, $KClO_4$ und $K_3Fe(CN)_6$; nicht KJ, $K_2C_2O_4$, K_2CO_3 und K_3AsO_4. Von Chloriden fällen sofort und vollständig die des Al, Fe^{III}, Cr, Sr, Ba, Mg, Cd, Hg, Mn, Ni, Co und Cu; teilweise die des NH_4, Cs, Li, K, Rb und Na. Kaliumarsenit reagiert mit der Lsg. chemisch, ein ziemlich seltener Fall. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 631; *C.-B.* **1907**, I, 528). — 5. $(NH_4)_2PbCl_6$ bildet mit viel W. (wenig liefert $PbCl_2$) eine tief braune klare Lsg. Ihre Beständigkeit wächst mit der Konz. Beim Filtrieren durch Papier koaguliert sie, langsamer bei Ggw. eines Schutzkolloids (von arabischem Gummi). Das Filtrat entfärbt sich (Gegensatz zu der nicht filtrierten Lsg.) schneller, je konzentrierter es ist. Dialyse durch Pergamentpapier ist unmöglich. Haltbarer werden die Lsgg. bei Verwendung von verd. NH_3, namentlich überschüssigem, statt W. Man trägt 4 g fein gepulvertes $(NH_4)_2PbCl_6$ in eine Mischung von 80 ccm 0.2 n. NH_3 und 1 g arabischem Gummi in 1 l ein, filtriert und dialysiert. Die Lsg. ist auch in der Wärme beständig, koaguliert aber beim Konz. auf dem Wasserbade. Bei der Elektrolyse wandert das PbO_2-Kolloid ohne Ausflocken zur Anode. NaOH, HNO_3, HCl entfärben. $Al_2(SO_4)_3$, NaCl, $BaCl_2$ flocken nicht aus, sondern fällen $PbSO_4$ und $PbCl_2$. A. GUTBIER u. E. SAUER (mit M. WISSMÜLLER) (*Z. Chem. Ind. Koll.* **12**, (1913) 171). Bei der Darst. des Sols in amkal. Lsg. spielt sicher Peptisieren durch Elektrolyse eine Rolle. ZOCHER (63). — Während Zinnsäure noch lyophil ist, ist Bleisäure ausgesprochen lyophob: ihre kolloiden Lsgg. sind wenig beständig, leicht fällbar und gelatinieren nicht. ZOCHER (61). Die stark roten Lsgg. werden schon durch wenig Elektrolyt gefällt. ZOCHER (63).

C. *Der Bleiakkumulator oder Bleisammler.* a) *Allgemeines.* — Ein galvanisches Element aus 2 Bleiplatten, von denen die eine (positive Polelektrode, Anode) mit $PbO_2.xH_2O$, die andere (negative Polelektrode, Kathode) mit Schwammblei bedeckt ist, in verd. H_2SO_4 (z. B. von D. 1.2) zeigt eine EMK. (Spannung) von etwa 2 Volt und besitzt eine gewisse Kapazität, d. h. kann bei der Entladung, wobei die Spannung zunächst

sehr langsam, dann schneller und plötzlich sehr stark abfällt, eine bestimmte Elektrizitätsmenge (in Amp.-Stdn.) liefern. Ist die Entladung, bei der der Strom in der H_2SO_4 vom Pb zum PbO_2 fließt, vollendet, d. h. ist auf beiden Elektroden PbO vorhanden, so läßt sich das Element (Sekundärelement) wieder gebrauchsfertig machen, indem man die positive Polelektrode mit dem positiven, die negative mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbindet, sodaß an ersterer O, an letzterer H entladen wird. Die Ladungskapazität ist stets höher als die Entladungskapazität. Ihr Verhältnis, in Proc. ausgedrückt, wird Wirkungsgrad oder Güteverhältnis genannt. Das entsprechende, das nach Multiplikation der Kapazitäten mit der mittleren Lade- bzw. Entladespannung (wobei beide bis zum plötzlichen Anstieg bzw. Abfall gerechnet werden) sich ergibt, heißt Nutzeffekt (in $^0/_0$ Wattstdn.). Beim Stehen eines entladenen Akkumulators tritt Erholung, bei dem eines geladenen Selbstentladung und Sulfatierung der Platten ein. Das PbO_2,xH_2O bzw. Schwammblei der Elektroden (wirksame MM.) werden aus Pb, PbO oder Pb_3O_4 durch elektrolytische Oxydation bzw. Reduktion erzeugt: Formieren der Platten. Diese bezeichnet man als Planté- oder als Großoberflächenplatten, wenn gewöhnliches Weichblei als Anode elektrolytisch oxydiert wird, wobei die Oberfläche zweckmäßig durch Einschnitte u. dgl. vergrößert wird, als Faure-, gepastete, geschmierte, Gitter-, Kasten- oder Masseplatten, wenn Hartbleigebilde nur als Träger für PbO, Pb_3O_4 oder andere Bleiverbb. dienen, die als dicker Brei eingetragen und dann später elektrolytisch oxydiert oder reduziert oder meist zunächst nur reduziert werden.

Der Bleiakkumulator wurde 1850 von Wilhelm Siemens und, von diesem unabhängig, von Sinsteden (*Pogg.* 92, (1854) 1) zuerst hergestellt. 1859 brachte ihn Planté in eine für die Technik brauchbare Form.

b) *Die Elektroden.* b[1]) *Planté- und Großoberflächenplatten.* — Man rollt zwei Bleiplatten unter Zwischenlegen eines Tuches oder von Kautschukbändern zu einer Spirale auf, stellt sie in 10 $^0/_0$ige H_2SO_4, ladet mit 2 Bunsen- oder 3 Daniell-Elementen, entladet nach 15 Min., ladet wieder und fährt so fort unter allmählich immer weniger häufig werdendem Stromwechsel. Diese mehrere Monate dauernde Formierung kann auf etwa 8 Tage abgekürzt werden durch vorhergehende Behandlung der Platten mit verd. HNO_3 (2:1 Vol.). G. Planté (*Compt. rend.* **49**, (1859) 402; **60**, (1860) 640; **66**, (1869) 1255; **74**, (1872) 592; **95**, (1882) 480; *Recherches sur l'Electricité, Paris* **1879**). Man überzieht die Bleiplatten mit Mennige, die durch den ladenden Strom an der Kathode zu schwammigem Pb reduziert, an der Anode zu PbO_2 oxydiert wird. G. Faure (*Compt. rend.* 92, (1881) 951). Dadurch wird der Zeit- und Arbeitsverlust, den die wiederholten Ladungen nach Planté veranlassen, vermieden. Es bilden sich zuerst auf rein chem. Wege aus der Mennige an ihrer Oberfläche PbO_2 und $PbSO_4$, gehen in Pb und PbO_2 über und lassen weitere Einw. zu. J. H. Gladstone u. A. Tribe (*Wied. Ann. Beibl.* **6**, 688, 949; *J. B.* **1882**, 148). Die spiralig aufgewickelten Bleiplatten werden durchlöchert. Elwell u. Parker (*C.-B. Elektrotechn.* **1883**, 641). Man gießt aus Weichblei Platten mit wagerechten Rippen. Gebr. Tudor bei F. Peters (*Angew. Elektrochem., Wien* **1897**, I, 236) und L. Jumau (*Accumulateurs électr.*, 2. Aufl., *Paris* **1907**, 551). Hieraus hat sich die Großoberflächenplatte der Accumulatoren-Fabrik A.-G. entwickelt. Solche Platten werden praktisch nur als positive Polelektroden benutzt. Man legt abwechselnd gewellte und glatte Bleistreifen übereinander und befestigt die Lagen an einer Scheide aus verschiedenen Stoffen, De Kabath (*D. R.-P.* 21689 (1882), 22690 (1882), oder

wickelt sie auf Hartbleiblech auf und hängt eine Reihe solcher Einheiten in einem Rahmen auf. BLOT (*D. R.-P.* 82238); auch bei C. GRIMM (*Die chem. Stromquellen der Elektriz., München u. Berlin* **1908**, 164). Gewellte Bleistreifen werden zu einer Spirale gewickelt und in die Löcher eines Hartbleigitters eingeschoben. CHLORIDE ELECTRICAL STORAGE SYNDICATE LTD. bei JUMAU (684). Die Rippen der Bleibleche werden so eingeschnitten, daß Gasabzugskanäle entstehen. KÖLNER ACCUMULATORENWERKE GOTTFRIED HAGEN (*D. R.-P.* 116924 (1899)). — Die Großoberflächenplatten erfordern praktisch eine *Schnellformierung.* Diese wird erreicht, wenn die H_2SO_4 stark verd. oder mit Zusätzen versehen wird, die meist einen erleichterten Angriff des Pb bezwecken, oder wenn man ähnlich wirkende andere Lsgg. benutzt. Bei 0.37 %ig. H_2SO_4 erhält man (auf glattem Bleiblech) durch 100 Amp.-Stdn. 0.7683 g PbO_2, bei 4.42 %ig. 0.7066. F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 293). In 2.4 %ig. H_2SO_4 ist die Ausnutzung des O sehr gering. A. ROKOTNITZ (*C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 215). Zusatz von $(NH_4)_2S_2O_8$ erhöht die PbO_2-Menge etwas. ROKOTNITZ (240). Zusatz von H_2O_2. G. BÖHMER & Co. (*Ung. P.* 19427 (1900); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 27). Zusatz von Alkoholen. L. EPSTEIN (*Engl. P.* 2807 (1882)). Mit 24 ccm konz. H_2SO_4 und 50 ccm Methylalkohol in 1 l W. bzw. mit 500 ccm H_2SO_4, D. 1.152, und 50 g abs. A. liefern 100 Amp.-Stdn. 3.75 bzw. 5.67 g PbO_2. PETERS (294); Zusatz von Hydroxylamin. Mit 24 ccm konz. H_2SO_4 und 10 g NH_2OH,H_2SO_4 auf 1 l W. 28.5 g PbO_2. PETERS (295). Ameisensäure im Bade ergibt starkes Abblättern des mit ziemlich guter Ausbeute entstehenden PbO_2. PETERS (305). Zusatz von Essigsäure. SWINBURNE (*Elektrot. Z.* **8**, (1887) 34); L. EPSTEIN (*Engl. P.* 350 (1890)). Bei 24 ccm konz. H_2SO_4 und (allmählich zugegebenen) 14 ccm 90 %ig. Essigsäure auf 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. etwa 139 g PbO_2, PETERS (306); bei 6 ccm konz. H_2SO_4 und 4 ccm 90 %ig. Essigsäure in 1 l etwa 100 g PbO_2 unter 44 % O-Verbrauch. ROKOTNITZ (263). Die anodische Behandlung in Fettsäuren geht der eigentlichen Formierung in H_2SO_4 vorher. A. LEHMANN (*Engl. P.* 9367 (1899); *C.-B. Accumul.* **1**, (1900) 195). Anwendung von HNO_3 oder Nitraten. Man bringt die Bleiplatten zunächst in HNO_3 und formiert dann in verd. H_2SO_4. G. PLANTÉ (*Engl. P.* 3296 (1882)); L. EPSTEIN (*Engl. P.* 350 (1890)). Man formiert in einem Gemisch von verd. H_2SO_4 und HNO_3. TH. PARKER u. P. B. ELWELL (*Engl. P.* 3710 (1882); *C.-B. Elektrot.* **1883**, 641); CH. MOSELEY u. TH. PARKER (*Engl. P.* 11307 (1885)); G. GARASSINO (*Engl. P.* 12665 (1892)). Bei 2 ccm konz. H_2SO_4 und 2 ccm HNO_3, D. 1.18, bzw. 10 und 10 ccm in 1 l W. liefern 100 Amp.-Std. 0.8369 bzw. etwa 109 g PbO_2, PETERS (308); bei 12 ccm konz. H_2SO_4 und 10 ccm HNO_3, D. 1.18, in 1 l W. 30.8 Amp.-Stdn. 33.7 g PbO_2 unter 48 % O-Verbrauch. ROKOTNITZ (263). Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ zur H_2SO_4. R. N. CHAMBERLAIN (*Am. P.* 712995 (1900); *C.-B. Accumul.* **3**, (1902) 314). Mit steigendem Gehalt der H_2SO_4 an KNO_3 kann eine bedeutende Kapazitätssteigerung erzielt werden. Gleichzeitig nimmt an glatten Platten die Haltbarkeit der wirksamen PbO_2-Schicht ab, und es bilden sich stets bedeutende Mengen $PbSO_4$. Am günstigsten sind etwa 30 g KNO_3 auf 218 g H_2SO_4 in 1 l. G. JUST, P. ASKENASY u. G. MITROFANOW (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 872; *C.-B.* **1910**, I, 81). Fluorwasserstoffsäure neben Chloraten oder Nitraten in H_2SO_4. W. MORRISON (*Am. P.* 711997 (1901); *C.-B. Accumul.* **3**, (1902) 299). Zusatz von Chloraten und Perchloraten. H_2SO_4 und $KClO_3$ nebst $(NH_4)_2SO_4$ oder $NaHSO_4$ (auch $HClO_4$, HCl, Halogenide). P. SCHOOP (*Engl. P.* 7513 (1890)). Formiert man eine Großoberflächenplatte in 1 % $KClO_3$ enthaltender H_2SO_4, D. 1.06, mit 0.413 Amp. auf 1 qdm entwickelter Oberfläche 24 Stdn., kehrt den Strom 24 Stdn. um, wiederholt dies zweimal, wäscht mit W. aus, trocknet und ladet 60 Stdn. in stark verd. H_2SO_4 auf, so kann man 2 Stdn. mit 0.226 Amp. auf 1 qdm entwickelter Oberfläche entladen und hat die vorgeschriebene Kapazität fast erreicht. SCHMIDT-ALTWEGG (*C.-B. Accumul.* 5, (1904) 241). Bei 3.5 g $KClO_3$, 50 g krist. $(NH_4)_2SO_4$ und 70 g 50 %ig. H_2SO_4 auf 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. etwa 100 g PbO_2, PETERS (308), unter rd. 48 % O-Verbrauch, ROKOTNITZ (227); bei 80° 116 g PbO_2 unter 51 % O-Verbrauch, ROKOTNITZ (252), bei 0° 62 g PbO_2 unter 28 % O-Verbrauch, mit Umlauf des Elektrolyten bei Zimmertemp. 142 g PbO_2 unter 63 % O-Verbrauch. ROKOTNITZ (261). In 19.9 g $(NH_4)_2SO_4$, 0.1 g $KClO_3$ und 2 ccm 50 %ig. H_2SO_4 auf 1333 ccm W. liefern 37.4 Amp.-Stdn. 26.8 g PbO_2 unter Verbrauch von 31 % des ber. O, bei Ersatz des $KClO_3$ durch $KClO_4$ 37 Amp.-Std. 2.9 g PbO_2 unter 3.7 % O-Verbrauch. ROKOTNITZ (228). $KClO_4$ enthaltende verd. H_2SO_4. L. LUCAS (*D. R.-P.* 90446 (1896)). Durch Schwammblei-B. tritt Kurzschluß auf. PETERS (321). $HClO_4$ enthaltende Bäder sind lange praktisch benutzt worden. PETERS. Zusatz von $KMnO_4$. L. EPSTEIN (*Engl. P.* 2807 (1882) u. 350 (1890)); W. SCHÄFER u. A. HEINEMANN (*Engl. P.* 17566 (1894)); ACCUMULATOREN-WERKE HIRSCHWALD, SCHÄFER u. HEINEMANN (*D. R.-P.* 80420 (1893)). Bei 24 ccm konz. H_2SO_4 und 0.1083 g $KMnO_4$ in 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. 2.15 g PbO_2. F. PETERS

(*C.-B. Accumul.* 3, (1902) 83 [II]). Zusatz von Cr-O-Verbindungen. $K_2Cr_2O_7$ (oder K_2CrO_4 oder CrO_3), H_2SO_4 und HNO_3. TH. u. CH. CUTTRISS (*Engl. P.* 2135 (1882)). $K_2Cr_2O_7$ oder Chromalaun und verd. H_2SO_4 geben wenig PbO_2. PETERS (II, 83). Zusatz von H_2S. SÄCHSISCHE AKKUMULATORENWERKE A.-G. (*D. R.-P.* 127275 (1900); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 35). SO_2 enthaltende Lsg. erzeugt keine schädlichen Stoffe und gestattet die Formierung in 24 Stdn. H. BECKMANN (*D. R.-P.* 110228 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 146). Sulfite. Die schwach alkal. Lsg. von Na_2SO_3 (10 und 20 g in 1 l W.) liefert wenig PbO_2 (1.6 und 1.3 g), die sauer reagierende von $NaHSO_3$ (10 g in 1 l) mehr (mindestens 10 g durch 100 Amp.-Std.). Zusatz von $(NH_4)C_2H_3O_2$ ist nicht empfehlenswert. F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 274 [III]). Alkali- oder Ammoniumsulfat-Lsg. ist zur positiven Formierung von Bleischwamm geeignet, THE PRIMARY BATTERY CO. LTD. (*D. R.-P.* 35718 (1885) u. 39391 (1886)), H. STRECKER (*D. R.-P.* 106233 (1898)), bei 150 g in 1 l für die von Bleiblech zu wenig wirksam. PETERS (II, 81). $MgSO_4$-Lsg. mit 1 T. krist. Salz auf 2 T. W. liefert dickere PbO_2-Schichten als H_2SO_4, wenn sie neutral gehalten wird, D. G. FITZ GERALD (*Engl. P.* 12350 (1884)), THE PRIMARY BATTERY CO. LTD. (*D. R.-P.* 34092 (1885) u. 35718 (1885)), auch in saurer Lsg., W. HARRIS u. R. J. HOLLAND (*Engl. P.* 251 (1897)); bei 150 und 600 g krist. Salz in 1 l W. ohne Neutralisation durch 100 Amp.-Stdn. nur 0.12 g PbO_2, PETERS (II, 112); bei 30 g krist. $MgSO_4$ und 20 g Na_2SO_4 in 1 l W. 3.54 g PbO_2. PETERS (II, 140). Alaun kann statt des $MgSO_4$ benutzt werden, HARRIS u. HOLLAND, liefert nur Spuren PbO_2. PETERS (II, 141). $(NH_4)_2SO_4$ und Hydroxylamin. 40 g $(NH_4)_2SO_4$ und 15 g NH_2OH,HCl in 1 l W. geben mit 100 Amp.-Stdn. 2.16 g PbO_2, PETERS (II, 141); 50 g $(NH_4)_2SO_4$ und 25 g $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ in 1 l W. mit 28 Amp.-Stdn. 8.3 g PbO_2 unter 90% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (239). $(NH_4)_2SO_4$ und Essigsäure (60 g und 14 ccm 90%ig.) mit 100 Amp.-Stdn. 120 g PbO_2. PETERS (II, 246). Pyrosulfate im Bade beschleunigen die Formierung, wenn der Strom sehr oft umgekehrt wird. L. EPSTEIN (*Engl. P.* 2807 (1882)). Ohne Stromwendung entsteht in 5- und 10%ig. $K_2S_2O_7$-Lsg. durch 100 Amp.-Stdn. nur 1.4 und 0.9 g PbO_2. PETERS (II, 247). Natriumsulfat und -bisulfat. Eine 24 g krist. Na_2SO_4 und 10 g $NaHSO_4$ in 1 l W. enthaltende Lsg. ist zu wenig wirksam. Dasselbe gilt von einem Gemenge von $KHSO_4$ und $NaC_2H_3O_2$ (24.5 g und 0.6 g krist. in 1 l W.), das unter die von C. LUCKOW (*D. R.-P.* 84423 (1894)) empfohlenen Mischungen fällt. PETERS (II, 247). Dagegen erhält man in $KHSO_4$ und KNO_3 (24.5 g und 0.4 g) durch 100 Amp.-Stdn. bis 109 g PbO_2, in $KHSO_4$ und $KClO_3$, P. SCHOOP (*Engl. P.* 7513 (1900)), (24.5 g und 0.4 g in 1 l W.) 183 g PbO_2, das allerdings an glatten Platten schlecht haftet. PETERS (III, 273). Na_2SO_4 und $KClO_3$ (99.5 und 0.5 T. in 1½%ig. Lsg.) empfiehlt C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707 (1894); vgl. a. 99121 (1897)). In 19.9 g $(NH_4)_2SO_4$ und 0.1 g $KClO_3$ auf 1333 ccm W. entstehen durch 33.3 Amp.-Stdn. 12.9 g PbO_2 unter Verbrauch von 16.6% des ber. O, also um mehr als die Hälfte weniger als in dem sauern Elektrolyten; in 46.7 g K_2SO_4 und 30 g $KClO_3$ auf 1 l W. durch 28 Amp.-Stdn. 50.4 g PbO_2 unter 82.2% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (237). Ungeeignet sind [unter den Vers.-Bedingungen] Gemenge von $KHSO_4$ und Borax, von $KClO_3$ und Alaun, $KClO_3$ bzw. $KClO_4$, $NaC_2H_3O_2$ und Essigsäure, von Na_2HPO_4 und $NaHSO_4$. PETERS (273). In $Na_2S_2O_3$-Lsg. (20 g in 1 l W.) entsteht PbS, das auch bei Ggw. von Na_2SO_3, weniger bei der von Alaun überwiegt. Bei 4 g $Na_2S_2O_3$ und 25 g Alaun in 1 l W. liefern 100 Amp.-Stdn. 11 g PbO_2. PETERS (III, 285). Phosphorsäure und Natriumphosphat in 1%ig. Lsg. geben PbO. Besser: Man formiert in 10%ig. Na_2HPO_4-Lsg bei 80° 24 bis 36 Stdn. unter 2.6 Volt, reduziert mit 1 Amp./qdm in H_2SO_4, D. 1.18, bis zur reichlichen H-Entw., wässert 12 Stdn. und oxydiert etwa 2 Tage. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 356). Carbonate. In Lsgg. von je 60 g $(NH_4)HCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ und Na_2CO_3 [für gepastete Platten von A. JAMIESON (*Am. P.* 657659 (1897) vorgeschlagen] entsteht äußerst wenig PbO_2, in einer Lsg. von 30 g Na_2CO_3, 4 g $KClO_3$ und 30 g $(NH_4)_2SO_4$ in 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. etwa 9 g. PETERS (III, 285). 10%ige Na_2CO_3-Lsg. liefert durch 37 Amp.-Stdn. 10.2 g PbO_2 unter 13% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (262). Alkali- und Erdalkalihydroxyde in 1‰ig. Lsg. C. LUCKOW jr. (*Engl. P.* 24960 (1899); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 65). Alkalihydroxyde erscheinen ungeeignet; bei 0.9 g NaOH und 19.2 g NaCl in 1 l W. liefern 100 Amp.-Stdn. 15 g PbO_2. PETERS (III, 286). Durch 10%ige NaOH entstehen bei 37 Amp.-Stdn. 15.7 g PbO_2 unter rd. 19% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (262). Ammoniak. Gehalt der Lsg. höchstens 2%. Man erhält fester haftende PbO_2-Schichten als sonst und die doppelte Menge PbO_2. F. PETERS (*D. R.-P.* 132450 (1901); II, 202). In 6 bzw. 11%ig. NH_3 (D. 0.975 bzw. 0.955) erzeugen 100 Amp.-Stdn. 93 bzw. 89 g PbO_2. PETERS

(III, 286). NH_3 und Sulfate. Bei 12 ccm 10%ig. NH_3 und 25 g $(NH_4)_2SO_4$ in 1 l W. entstehen durch 100 Amp.-Stdn. 112 g PbO_2, das zum größten Teil gut haftet. F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 5, (1904) 1 [IV]). Bei 100 g 10%ig. NH_3 und 50 g $(NH_4)_2SO_4$ in 1 l W. liefern 28 Amp.-Stdn. 0.64 g PbO_2, während die Gasanalyse 92% O-Verbrauch ergibt. ROKOTNITZ (238). Durch nachheriges Formieren in H_2SO_4 ist die PbO_2-Menge zu vergrößern. ROKOTNITZ (251). Wie der Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ scheint der von Na_2SO_4 zu wirken. PETERS (IV, 2). Andere Zusätze zum NH_3 drücken die Menge des PbO_2 herab. PETERS (IV, 2, 13, 26, 38). Bei 1333 ccm 1%ig. NH_3, dem 19.9 g $(NH_4)_2SO_4$ und 0.1 g $KClO_3$ zugesetzt sind, liefern 31.7 Amp.-Std. 3.5 g PbO_2 unter 93% O-Verbrauch; bei 1% NH_3, 50 g $(NH_4)_2SO_4$ und 3.5 g $KClO_3$ in 1 l 4.6 g PbO_2 unter 91% O-Verbrauch; bei 0.5% NH_3, 50 g $(NH_4)_2SO_4$ und 12.5 g $(NH_2.OH)_2H_2SO_4$ in 1 l 28 Amp.-Stdn. 1.74 g PbO_2 unter 86% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (238). Sulfosäurederivate des Methans oder seiner OH-Substitutionsprodd., die durch Einw. von H_2SO_4, SO_3 oder rauchender H_2SO_4 auf CH_3OH, Methylschwefelsäure, A., Acetaldehyd, Essigsäure u. ä. entstehen, sind in Mengen von 0.1% sehr wirksame Zusätze zum Elektrolyten, die unschädlich für die fertigen Platten sind, weil sie bei der Elektrolyse nur H_2SO_4 und CO_2 liefern. J. DIAMANT (*D. R.-P.* 157195, 26. 3. 1903; *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 88). — Man erzeugt durch Niedrighalten der Spannung (nicht über 2 Volt) zunächst PbO. POLLAK (*D. R.-P.* 97821 (1897)). So sind in H_2SO_4, D. 1.3, durch 29 Amp.-Stdn. 0.32 g PbO_2 unter 0.37% O-Verbrauch zu erhalten. ROKOTNITZ (252). Man reduziert fünfmal das in H_2SO_4, D. 1.02, sich bildende PbO_2 durch Zusatz von Glukose, Oxalsäure o. ä. und ladet dann das PbO in der gewöhnlichen H_2SO_4 auf. L. LEJEUNE (*D. R.-P.* 150620 (1902); *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 100). — Die Temp. soll beim Formieren nicht über 46° steigen. H. M. MARTIN (*Am. P.* 704751 (1901); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 227). — Die Formierung des Pb wird beschleunigt, wenn man es mit leicht oxydierbaren Metallen (z. B. Alkali- oder Erdalkali-) legiert. J. WALTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 449; *J. B.* **1897**, 919).

b²) *Gepastete Platten.* — Als Träger der wirksamen M. dient meist Hartblei. Dieselben Vorzüge und den Vorteil, daß das Nachkochen vermieden wird, hat eine Legierung aus Pb mit 0.5 bis 1% Natrium. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 298812, 9. 9. 1915). Man bringt auf den Träger Mennige auf, die beim Formieren an der Anode zu PbO_2 oxydiert, an der Kathode zu schwammigem Pb reduziert wird. G. FAURE (*Compt. rend.* 92, 951; *J. B.* **1881**, 92). Statt Pb_3O_4 kann auch ein anderes Oxyd oder ein Salz des Pb benutzt werden. G. FAURE (*D. R.-P.* 19026 (1881)). Dieser Ueberzug wurde [vgl. S. 228] zunächst (GEBR. TUDOR) dazu benutzt, den positiven Polelektroden die nötige Kapazität zu geben, ehe die Bleiseele genügend durchformiert war. Jetzt stellt man für größere Sammler die positiven Polelektroden unmittelbar aus Weichblei her [s. unter b¹)], während man für die negativen PbO in Hartbleigebilde (meist Gitter) einträgt und dann reduziert. Das PbO (bei kleineren Akkumulatoren im Gemisch mit Pb_3O_4 für die positiven Gitter) wird vor dem Einstreichen in die Gitter mit W. oder verd. H_2SO_4 [vgl. dazu Z. STANECKI (*D. R.-P.* 134175; *Engl. P.* 813 (1900); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 208) und die Unterss. von F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 1, (1900) 227, 259)] zu einem steifen Brei angemacht. Damit dieser besser erhärtet und ein möglichst poröses Pb liefert, hat man zum Pastieren eine Unzahl der verschiedensten andern Mittel vorgeschlagen, von denen einige als Beispiele angeführt seien. PETERS. Man mischt fein zerteiltes Pb oder Pb-Verbb. mit Leinöl und Manganoborat. F. GRÜNWALD (*D. R.-P.* 73042 (1893); *J. B.* **1894**, 240). Bleioxyde werden mit verd. Lsgg. der ätherischen Oele von Cypressen, Birken und Fichten angemacht, A. HEINEMANN (*D. R.-P.* 107726 (1898); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 87), werden mit Lsgg. von Teerdestillationsrückständen (die bei 230° bis 260° zurückbleiben) in A., Petroläther oder Bzl. zu Platten geformt, und diese nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in verd. H_2SO_4 getaucht. W. BÖSE

(*D. R.-P.* 78865 (1892); *J. B.* **1895**, 352). Die Oxyde werden mit Anthracensulfosäuren gemischt. W. Böse (*Engl. P.* 11532 (1892); *Z. Elektrochem.* **1**, (1894/95) 138). Man löst Anthracen in sd. Eisessig, sättigt nach dem Abkühlen mit Bleioxyden, verd. mit A. oder Ae. und macht mit dieser Fl. die Bleioxyde an. Fiedler u. Jäckel (*Russ. P.* 3985 (1898)); Th. Müller (*Engl. P.* 22606 (1900); *C.-B. Accumul.* **2**, (1901) 12, 140). Der zum Pastieren bestimmten H_2SO_4 wird eine mit A. versetzte Lsg. von Asphalt in Benzin zugefügt. C. T. J. Oppermann (*Am. P.* 706444 (1902); *C.-B. Accumul.* **3**, (1902) 250); Albion Battery Co. Ltd. (*D. R.-P.* 144492 (1902); *C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 223). Glycerinschwefelsäure liefert schnell erhärtende Massen. P. Schoop (*Z. Elektrochem.* **1**, (1894/95) 414). Eine M. aus Bleioxyden und Glycerin [vgl. S. 197] mit Zusatz von A. oder mit einer alkoh. Lsg. von Aceton erhärtet langsam und läßt sich demzufolge in Formen gießen. W. B. Bary, W. Swiatsky u. J. Wettstein (*D. R.-P.* 97454, 2. 7. 1897; *J. B.* **1898**, 176). Man macht die Bleioxyde an mit Lsgg. von Phenol, Hammacher (*Engl. P.* 9937 (1895); *Z. Elektrochem.* **2**, (1895/96) 422); von Aloin, Linde (*Engl. P.* 3091 (1906)), Fr. Vogel (*C.-B. Accumul.* **2**, (1901) 4); mit Lsg. von Phenol in wss. NaOH, E. Leimer (*C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 63); mit der Mischung von 1 T. 10%ig. Phenollsg. und 3 T. 10%ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. L. Fiedler (*Engl. P.* 5493 (1906); *C.-B. Accumul.* **8**, (1907) 78). Man setzt dem zum Anmachen benutzten angesäuerten W. 50% Pyridin zu und taucht die trocknen Platten abwechselnd in schwefelsaures W. und in eine Mischung aus 6 T. W., 3 Pyridin und 1 Alkohol. H. Weymersch (*Engl. P.* 15017 (1899); *C.-B. Accumul.* **1**, (1900) 319, 407). Eine mit der Lsg. von 350 T. Lecithin, $10Pb(C_2H_3O_2)_2$, $10Pb(NO_3)_2$ und $10HgSO_4$ in 1 l W. hergestellte Paste wird in kurzer Zeit sehr hart. F. J. Gerard u. L. Fiedler (*Engl. P.* 6786 (1905); *C.-B. Accumul.* **7**, (1906) 119). Das aus stark verd. Butter- oder Milchsäure beim Anrühren mit überschüss. PbO unter Ausschluß anderer Zusätze erhaltene basische Salz erstarrt auf dem Masseträger bald zu einem steinharten Kuchen. E. Marckwald (*D. R.-P.* 99572 (1896); *J. B.* **1898**, 176). Mit Erucasäure hergestellte Platten sollen kein Harz zurückhalten. P. Benda (*D. R.-P.* 139169 (1901); *C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 68). Man macht die Bleioxyde mit Lsgg. der Sulfinsäuren oder Sulfine an, F. W. Schmidt-Altwegg (*D. R.-P.* 138228 (1901); *C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 5); mit 1 Vol. einer Lsg. von 1.5 bis 2 T. Harnstoffsulfat in 4 bis 6 T. W. und 1.5 bis 2 Vol. H_2SO_4, D. 1.2. S. A. Rosenthal (*Engl. P.* 12700 (1902); *C.-B. Accumul.* **4**, (1903) 194). Man verreibt PbO, dem fein verteiltes Pb beigemischt sein kann, mit Alkalisilikatlsg. zu einer plastischen M., trägt in das Gitter ein und härtet in $(NH_4)_2SO_4$- oder $MgSO_4$-Lsg. B. Kuettner (*Engl. P.* 17490 (1900); *C.-B. Accumul.* **2**, (1901) 323). Ein Gemisch von Bleioxyden und Alaunkristallen wird mit wss. KOH von 6° bis 7° Bé. angerührt. H. Schloss (*D. R.-P.* 112888 (1899); *C.-B. Accumul.* **1**, (1900) 300). Man befeuchtet ein Gemisch aus 85 bis 92% PbO und 15 bis 8% $PbCO_3$ sehr schwach mit dünner Alkalihydroxydlsg. H. Strecker (*D. R.-P.* 106233 (1898); *C.-B. Accumul.* **1**, (1900) 15). Man mischt fein verteiltes Pb oder PbO mit H_2O_2. R. Rodrian (*Engl. P.* 216 (1900); *C.-B. Accumul.* **2**, (1901) 113); G. Böhmer & Cie. (*Ung. P.* 19427 (1900); *C.-B. Accumul.* **2**, (1901) 27). — PbS kann zum Pastieren des negativen Gitters benutzt werden. A. Pouteaux u. A. Wolff (*Am. P.* 690181 (1901); *C.-B. Accumul.* **3**, (1902) 57). Man knetet die Bleioxyde mit $(NH_4)HS$-Lsg. H. Fredet (*Franz. P.* 328856 (1903); *C.-B. Accumul.* **5**, (1904) 57). — Man mengt in die PbO-Platten C oder Zucker u. dgl. und erhitzt. Dies erfolgt zweckmäßig unter

Druck (z. B. durch Untertauchen der Form in ein Bleibad) und Abkühlen unter Luftabschluß (z. B. durch Eintauchen der Form in W. unter Nachgießen von Pb durch den Güssel). E. Noll (*D. R.-P.* 315592, 17. 11. 1915).

b[3]) *Verschiedenartige Platten.* — Man mischt dem PbO vor dem Formieren 5 % CoO oder MnO_2 bei oder versetzt den Elektrolyten mit Co- oder Mn-Salz. D. Tommasi (*D. R.-P.* 111575 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 272). Das MnO_2 wird unter Reduktion des PbO_2 in $HMnO_4$ verwandelt, welche die negative Bleiplatte oxydiert. Mn-Verbb. wirken also im Akkumulator als O-Ueberträger von der geladenen positiven zu der geladenen negativen Platte und führen so eine Entladung ohne Stromentnahme herbei. G. v. Knorre (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 362; *J. B.* **1897**, 285). Dem PbO (80 %) werden Sb (5 %), Glycerin (5 %) und H_2SO_4 (10 %) zugesetzt. H. Pratt u. F. Vince (*Engl. P.* 18934 (1903); *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 79). — Die negative Polelektrode des Sammlers wird aus schwammförmigem Sb hergestellt. P. J. G. G. Darrieus (*D. R.-P.* 81080 (1894); *J. B.* **1895**, 353). Vielfache Verss. sind gemacht worden, als negative Polelektrode Zn zu verwenden. Peters. Das Zn wird weniger angreifbar, wenn als Elektrolyt Zinksulfat mit saurem Alkaliborat, -selenat, -molybdat oder -wolframat dient, deren Lsg. durch Ameisensäure geklärt werden kann. F. Dannert (*D. R.-P.* 97243, 14. 5. 1897).

c) *Das Arbeiten des Akkumulators.* — Die Klemmenspannung des Akkumulators und seine elektromotorische Kraft werden durch ein in den Nebenschluß gelegtes Voltmeter, letztere sofort nach Stromunterbrechung, bestimmt. Ueber die Aenderung ihrer Werte bei den einzelnen Platten geben Messungen mit Hilfselektroden Aufschluß. Sehr häufig wird nach C. Liebenow (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 616) ein Cd-Blech benutzt; auch Cd-Amalgam und kleine Schwammblei- sowie PbO_2-Platten sind brauchbar. F. Dolezalek (*Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 533 [I]) wendet die $H^·$-Elektrode an. Der schnelle Abfall der Spannung wird durch die Oxydation der negativen Polelektrode bewirkt, F. Streintz u. E. Aulinger (*Wied. Ann.* **27**, 78; *J. B.* **1886**, 264); der Unterschied von Lade- und Entladespannung durch die Unterschiede in der Konz. der H_2SO_4 in der wirksamen Masse bedingt. F. Dolezalek (*Wied. Ann.* **65**, 894; *J. B.* **1898**, 174 [II]). Die EMK. wächst mit der Konz. der H_2SO_4, W. H. Preece (*Proc. Roy. Soc.* **34**, (1883) 160), C. Heim (*Elektrot. Z.* **10**, (1889) 88), Gladstone u. Hibbert (*Elektrot. Z.* **13**, (1892) 436), die sich an der positiven Polelektrode stärker ändert als an der negativen, M. Mugdan (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 309), nach $E = 1.850 + 0.00057 \times z$ [Anzahl g Säure in 1 l], F. Streintz (*Wied. Ann.* **46**, (1892) 449), nach $E = 1.895 + 0.120 \log {}^{10} c + 0.001\ c$ [c = Mol. H_2SO_4 in 1 l]. Dolezalek (I; *Die Theorie des Bleiaccum.*, *Halle* **1901**, 27 [III]). Die EMK. steigt mit der Temp., G. Meyer (*Wied. Ann.* **33**, (1888) 278), Streintz; würde bei 0.7 n. H_2SO_4 von ihr unabhängig werden und bei noch verdünnterer steigen, wenn die Temp. fällt. F. Dolezalek (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 517). Der Temp.-Koeffizient der EMK. in Abhängigkeit von der Säuredichte läßt sich aus der Verd.-Wärme der H_2SO_4 ber. R. Thibaut (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 881). — Der innere Widerstand beträgt je nach der Zellengröße gewöhnlich nur wenige Hundertstel bis wenige Zehntausendstel Ohm. Er sinkt während der Ladung, nach W. H. Preece (*Proc. Roy. Soc.* **38**, 348; *J. B.* **1885**, 253) z. B. von 0.0060 auf 0.00170 Ohm, und steigt während der Entladung, nach E. Haagn (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 421) z. B. von 0.0177 auf 0.0516 bzw. von 0.0095 auf 0.020 Ohm. Der Widerstand sinkt bei der Ladung schnell bis zu einem während des weiteren Verlaufs der Ladung unveränderlichen Wert

(0.009 bis 0.014 Ohm). Er ändert sich bei der Entladung zunächst nicht und steigt später ziemlich proportional mit der Zeit an. W. HALLWACHS (*Wied. Ann.* 12, 84; *J. B.* 1884, 243). Für den geladenen Akkumulator ist der Widerstand zu 95% durch den Widerstand der Säure bedingt. Bei normaler Entladung nimmt der Widerstand der negativen Polplatte fast gar nicht, derjenige der positiven im Anfang langsam, später schneller zu. Die Sulfatisierung der entladenen Anodenplatte vermehrt den Widerstand. Der Spannungsabfall bei der Entladung beruht aber hauptsächlich auf den Konz.-Aenderungen an den Elektroden und auf der Zunahme des Widerstands des Masseträgers, namentlich der negativen Platte. Dagegen tritt der eigentliche Widerstand des Akkumulators, der sich aus dem Säurewiderstand und dem Uebergangswiderstand zwischen Säure und Platte zusammensetzt, an Bedeutung zurück. Die Gasentw. bei der Ueberladung vergrößert den Widerstand nicht wesentlich. F. DOLEZALEK u. R. GAHL (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 424; *C.-B.* 1901, I, 492). Am Schluß der Ladung steigt der Widerstand durch die Gasentw. wieder etwas an. BOCCALI (*Elektrot. Z.* 12, (1891) 51).

Kapazität: Theoretisch erfordert 1 Amp.-Stde. 4.46 g PbO_2, 3.86 g Pb und 3.66 g H_2SO_4; praktisch sind viel größere Mengen nötig. Doch genügen nach SIEG (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 50) bei gewissen Akkumulatoren 1.4 bis 1.8 g H_2SO_4. Bei diesen wird auch bei schnellen Entladungen das positive Plattensystem nicht schwerer, sondern leichter. Die Kapazität ist abhängig von der Dicke der wirksamen M., C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 71), H. A. EARLE (*Electr.*, 20. Sept. 1895; *Z. Elektrochem.* 2, (1895/96 518), und von ihrer Porosität, S. A. MONTEL (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 233), von der Entladestromstärke, nach C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 58) gemäß $K = M : (1 + a\,i)$, worin i die nicht zu hohe Stromstärke ist, M und a Konstanten darstellen, die für jeden Akkumulator besonders zu ermitteln sind, nach W. PEUKERT (*Elektrot. Z.* 18, (1897) 287) gemäß $i^n \times t$ = konst., worin n für die einzelnen Systeme verschieden ist und t die Entladezeit darstellt, bestätigt von F. LOPPÉ (*Bull. Assoc. amicale des ingén.-électriciens* 3, (1897) 7), von der D. der H_2SO_4, HEIM, EARLE, A. PFAFF (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 73, 173), in Abhängigkeit von der Plattenart, WEHRLIN, L. JUMAU (*Éclair. él.* 18, (1899) 201), sowie von ihrer Menge, H. WEHRLIN (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 33, 49), und von der Temp. GLADSTONE u. HIBBERT; C. HEIM (*Elektrot. Z.* 22, (1901) 811); C. LIAGRE (*Éclair. él.* 29, (1901) 149); L. JUMAU (*Les Accumul. él.*, 2. *Aufl.*, *Paris* 1907, 283). Die Abhängigkeit ist bei niedrigen Tempp. größer als bei höheren, in der Nähe von 15° mindestens 1% für 1°, bei Großoberflächenplatten weniger ausgesprochen als bei pastierten. Dauernde Erhöhung der Temp. vermindert die Kapazität und die Lebensdauer. O. HILDEBRAND (*Elektrochem. Z.* 15, (1908/9) 119; *C.-B.* 1908, II, 1322). Bei starken Entladeströmen nimmt mit wachsender Stromstärke die kathodische Kapazität schneller ab als die anodische. U. SCHOOP (*Elektrot. Z.* 19, (1898) 102). Die Kapazität wird durch etwas Hg-Salz im Elektrolyten erhöht. W. NERNST u. F. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 6, 549; *C.-B.* 1900, I, 1257). — 1 Amp.-Stde. erfordert 11 g Pb. Davon liefern 7.72 g den Strom, 0.77 g werden örtlich verbraucht und 2.51 g nicht angegriffen. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] 25, (1919) 223). — Allgemeine Formel für die Endspannung und Berechnung der Kapazität von Automobilbatterien bei C. W. HAZELETT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 33, (1919) 95). — Lebensdauer: Zu weit getriebene Ladungen und Entladungen führen zu einem Werfen, Buckeln oder Verziehen der positiven Platten, sowie zu einem frühzeitigen Zerfall. Letzterer wird auch durch hohe Stromdichte (z. B. 2 Amp. auf 1 qdm scheinbare Oberfläche) beschleunigt. Die Kapazität der negativen Platten leidet durch Schrumpfen, Sintern oder Verbleien der wirksamen M. Das Schrumpfen ist abhängig von der Art der Paste und ihres Einbringens in die Träger. Es kann verzögert werden, wenn man die Teilchen durch zwischengelagerte

chem. unwirksame Stoffe getrennt hält. Zu dem Zweck bringt man z. B. nach H. Rodman (*Engl. P.* 5957 (1907); *C.-B. Accumul.* 8, (1907) 182) die fertige getrocknete oder unfertige Platte in gesättigte $Ba(NO_3)_2$- oder $Ba(OH)_2$-Lsg. und dann in H_2SO_4 oder Na_2SO_4. Die Schnelligkeit des Schrumpfens wächst mit abnehmender Dicke der Masseschicht, mit der Säuredichte, mit der Anzahl der Entladungen, namentlich wenn diese stets zu Ende geführt werden, sowie mit der Stromstärke dabei und bei den Ladungen. Von Verunreinigungen der H_2SO_4 haben wenig Fe und Cl einen geringen Einfluß auf die Abnahme der Kapazität, einen großen As, HNO_2 und HNO_3. Peters. Die Lebensdauer hängt wesentlich auch von der Reinheit des Pb ab. Zu seiner Prüfung schließt man einen Streifen davon in 3%ig. H_2SO_4 mit Pt-Blech kurz. Dann gehen die Verunreinigungen des Pb (Cu, Ag, Sn) in Lsg. und sind in ihr nachzuweisen. P. Schoop (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/5) 412; *J. B.* 1895, 248). Die Haltbarkeit der positiven Platten wird durch Na_2SO_4 begünstigt, weil durch dieses die Lokalströme an ihnen vermindert werden. J. H. Gladstone u. W. Hibbert (*Phil. Mag.* [5] **30**, 162; *J. B.* **1890**, 326). Läßt man durch geladene unbenutzte Sammler dauernd einen schwachen Ladestrom gehen, so wird die B. großer $PbSO_4$-Kristalle und die Anreicherung der Säure mit schädlichen org. Stoffen vermieden. M. Kugel (*D. R.-P.* 310644, 10. 1. 1918; *C.-B.* **1919**, IV, 863). — Der Nutzeffekt nimmt mit dem Gebrauch des Akkumulators im allgemeinen zu, vor dem Zerfall wieder ab. Er ist auch von der Ladestromstärke abhängig. Hallwachs.

Ladung: Ihr Fortgang läßt sich durch die Veränderung in der Konz. der H_2SO_4 messen. Einer Aenderung der D. um 0.005 entspricht eine Ladung von 20 Amp. in 1 Stde. E. Frankland (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 67; *J. B.* **1883**, 203). Es wird erst weit über 1.7 Volt Gas entwickelt, weil an Pb die Ueberspannung für H groß ist. Eine mit $PbSO_4$ bedeckte Pt-Schale zeigt gegen PbO_2 1.60 Volt, eine ebensolche Pb-Schale 1.92 Volt. Am Schlusse der Ladung des Akkumulators [bei der sich auf der positiven Polelektrode nur PbO_2 bildet, D. A. Mac Innes (*Am. Electrochem. Soc.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 727)] steigt die EMK., weil nach dem Verbrauch des festen $PbSO_4$ die Pb-Konz. der Lsg. schnell sinkt, wodurch für die B. von Pb und von PbO_2 eine höhere Spannung notwendig wird. Nernst u. Dolezalek. H wird aus verd. H_2SO_4 zwischen Elektroden aus Pb elektrolytisch bei weniger als 0.5 Volt in unbegrenzten Mengen entwickelt. Ein dauernder Strom geht durch die Pb-Elektroden bei weniger als 0.01 Volt, gleichgültig, ob $PbSO_4$ in der Lsg. oder auf der Kathode vorhanden ist oder nicht. Die zur Ladung eines Akkumulators nötige Spannung ist in keiner Weise abhängig von oder verknüpft mit der Entw. von H oder O, noch ist sie abhängig von der Aufnahmefähigkeit von Pb für diese Gase. Bei der erwähnten Spannung bilden sich $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, die mit SO_4''-Ionen $PbSO_4$ geben, während sich an der Kathode $H^{\cdot}$-Ionen entladen. Ist eine vollkommene Umsetzung der Oberfläche der Anode in $PbSO_4$ eingetreten, so kann dieses durch Oxydation in PbO_2 oder PbS_2O_8 verwandelt werden. Ist die Anode vollständig oder teilweise in PbO_2 übergeführt, so kann sich der Elektrolyt unter B. einiger Oxydationsprodd., einschließlich O, H_2O_2 und $H_2S_2O_8$, zers. C. J. Reed (*J. Phys. Chem.* 5, 1; *C.-B.* **1901**, I, 659). Auch nach der Aufladung bleibt die Gasentw. des Akkumulators hinter der eines Knallgasvoltameters zurück, für O allerdings erst nach 2 Tagen. An der Anode treten jedenfalls verwickelte chemische Veränderungen auf. An der Kathode wird viel H durch das Schwammblei eingeschlossen. E. Rumpf (*Z. Elektrochem.* **16**, 163; *C.-B.* **1910**, I, 1206). Diese Gasmenge ist proportional der Stromstärke. Im

stromlosen Zustand wird das Gas allmählich wieder abgegeben. Während der Entladung ist die Gasabgabe dagegen geringfügig. Fr. Streintz (*Z. Elektrochem.* 16, 747; *C.-B.* **1910**, II, 1269). In der negativen wirksamen M. bildet sich Pb_2H_2 [S. 180]. Drzewiecki. Weder dadurch noch durch Okklusion werden beträchtliche Mengen H aufgenommen. Der bei der Ladung im Element verbleibende H reduziert das PbO und $PbSO_4$ der entladenen Platte. Das Verhältnis dieses „wirksamen" H zu der elektrolytisch frei werdenden Menge scheint von der Kapazität der Platten abzuhängen. Die Gasentw. an einer geladenen Elektrode erklärt sich dadurch, daß frisch reduziertes Blei H_2SO_4 unter Entw. von H und B. von $PbSO_4$ zers. M. Cantor (*Ber. Wien. Akad.* [II] **99**, 742; *Monatsh. Chem.* **11**, 433; *J. B.* **1890**, 326). [S. dazu G. Neumann u. F. Streintz (*Wied. Ann.* **46**, (1892) 431); M. Cantor (*Wied. Ann.* 47, (1892) 424) und S. 180.] Die Akkumulatorensäure enthält stets PbS_2O_8 (in 1 l gegen Ende der Ladung 0.14 g, während der Entladung 0.07 g, im Ruhezustand 0.17 g). Dies erklärt die merkliche Selbstentladung des Akkumulators auch bei ganz reinen Stoffen und vollkommener Isolierung sowie die Beschleunigung der Selbstentladung durch Temperaturschwankungen und Erschütterungen. K. Elbs u. F. W. Rixon (*Z. Elektrochem.* 9, 267; *C.-B.* **1903**, I, 1076). — Beim Entladen verschwindet zwischen 1 und 2 g-Aeq. H_2SO_4. Es treten mittlere Oxyde (wie Pb_8O_4) oder basische Salze, wie $4PbO,PbSO_4$, auf. Mac Innes. [S. dazu unter d).]

d) *Theorie des Akkumulators.* — Sulfattheorie: Aus der Unters. der wirksamen MM. und daraus, daß die Konz. des Elektrolyten an H_2SO_4 bei der Entladung sinkt, bei der Ladung steigt, folgt, daß bei der Entladung (→) $PbSO_4$ entsteht, das bei der Ladung (←) wieder zers. wird: $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$. J. H. Gladstone u. A. Tribe (*Nat.* **25**, 221, 461; **26**, 602; *Wied. Ann. Beibl.* 6, (1882) 688, 942; *die chem. Theorie der sekund. Batt. nach* Planté *u.* Faure, *deutsch von* R. v. Reichenbach, *Wien* **1884**). Bestätigt von Aron (*Elektrot. Z.* 4, (1885) 58, 100); A. Crova u. P. Garbe (*Lum. él.* 16, (1885) 471; 17, (1885) 219); Gérard (*Lum. él.* 27, (1887) 387); W. Kohlrausch u. C. Heim (*Elektrot. Z.* 10, (1889) 327); Gladstone u. Hibbert; Fr. Streintz (*Wied. Ann.* **38**, (1889) 344; **46**, (1892) 449; **53**, (1894) 698). Auch in 10%ig. H_2SO_4 bildet sich bei technisch vollständiger Entladung mit hoher Stromdichte (2 Amp./qdm) auf beiden Elektroden wesentlich $PbSO_4$. M. Mugdan (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899/1900) 309). Bei der Ladung entsteht PbO_2, nicht PbO_2,aq. Strecker (*Elektrot. Z.* **12**, (1891) 435, 513, 524). Bildet sich auf beiden Elektroden $PbSO_4$, so ist die Wärmetönung + 88 600 cal. (gegen + 37 000, wenn PbO_2 an der Kathode zu Pb reduziert und + 44 300, wenn dann Pb zu $PbSO_4$ gel. würde; + 81 500, wenn an der Anode PbO_2 in $PbSO_4$ überginge), der eine EMK von 1.93 Volt entspricht. Tscheltzow (*Compt. rend.* **100**, 1458; *J. B.* **1885**, 253). Praktische Unterss. und die Berechnung der Energie auf thermodynamischem Wege lassen nur die Sulfattheorie als berechtigt erscheinen. F. Dolezalek (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 349; **5**, (1898/99) 533; *die Theorie des Bleiaccumulators, Halle* **1901**, 13). Sie ist zwar unvollständig, den anderen aber durch Einfachheit und Genauigkeit überlegen. A. Jouve (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **6**, (1903) 95, 134). Bei der Entladung verwandelt sich das Pb der negativen Platte zunächst oberflächlich in $PbSO_4$, dann teilweise in PbO_2; das PbO_2 der positiven sofort in $PbSO_4$. F. Streintz u. G. Neumann (*Wied. Ann.* **41**, 97; *J. B.* **1890**, 327). Das nicht reduzierte PbO_2 verwandelt sich in weniger wirksames Pb_2O_3, das von H_2SO_4 nicht angegriffen wird. Fitz-Gerald (*Lum. él.* 24, (1887) 481). Im Mittel macht 1 Amp.-Stde. 2.24 g H_2SO_4 frei, während die Theorie der doppelten Sulfatierung 3.6 g verlangt. Farbaky u. Schenek (*Lum. él.* 28, (1888) 295). Ueber den Verbrauch von H_2SO_4 bei der Entladung s. A. Pfaff (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 73, 173). — Bei der Entladung entsteht lederfarbenes $(PbO)_5(SO_3)_8$ und rotes $(PbO_2)_3(SO_3)_2$. E. Frankland (*Proc. Roy. Soc.* **16**, (1890) 304; *Chem. N.* **60**, (1889) 160; *J. B.* **1889**, 279). Es bildet sich H_6SO_6, das bei der Entladung auf PbO an der positiven und auf Pb + O an der negativen Platte unter B. von $PbSO_4$ wirkt, bei der Ladung in SO_3 und H_2O zerfällt, die wieder H_2SO_4 bilden. An der positiven Platte erfolgt dann die Rk. $PbSO_4 + O + 3H_2O = PbO_2 + H_6SO_6$, an der negativen $PbSO_4 + H_2 + 2H_2O = Pb + H_6SO_6$. E. Frankland (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 67; *J. B.* **1883**, 203). — Die formierte, aber noch nicht geladene positive M. besteht aus Pb_2O_5. Mit diesem ver-

einigt sich beim Laden entstehendes H_2O_2 zu $H_2Pb_2O_7$, während sich in der negativen M. Pb_2H_2 bildet. Beim Entladen zerfällt $H_2Pb_2O_7$ in Pb_2O_5 und H_2O_2, $H_2O_2 = H_2 + O_2$, $Pb_2O_5 + H_2 = Pb_2O_4 + H_2O$; an der negativen Platte $Pb_2H_2 + O = H_2O + Pb_2$, von dem ein At. PbS_2O_6, das andere $PbSO_4$ bildet. S. DRZEWIECKI (*Bull. soc. intern. Électr.* **6**, 414; *Lum. él.* **35**, (1890) 290). [S. die Kritik von JUMAU (46).] Der Vorgang ist $Pb_2 + H_2SO_4 + Pb_2O_5 \rightleftharpoons Pb_2SO_4 + H_2O + 2PbO_2$. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] **25**, (1919) 223; *Bull. soc. d'encourag.* **131**, (1919) 92). — Bei der Ladung und Entladung spielt wahrscheinlich die Trisulfatometableisäure $H_2Pb(SO_4)_3$ [s. unter Pb und S] eine vermittelnde Rolle. Sie entsteht bei der Ladung aus $PbSO_4$, H_2SO_4 und SO_4'' als Zwischenverb., die bald in PbO_2 und H_2SO_4 zerfällt; bei der Entladung durch Lösen von PbO_2 in H_2SO_4, um dann durch $H^{\cdot}$ zu $PbSO_4$ und H_2SO_4 reduziert zu werden. W. ESCH (*Chem. Ztg.* **27**, 297; *C.-B.* **1903**, I, 946). — Bei der Ladung bildet sich an der positiven Polelektrode zunächst $H_2S_2O_8$. Diese wirkt bei der ersten Ladung auf Pb, bei den folgenden auf PbO, sowie auf das bei der Entladung erzeugte $PbSO_4$ unter B. von PbO und PbO_2. An der negativen Polelektrode wird $PbSO_4$ zu Pb reduziert. Bei der Entladung wird dieses zu Pb_2O, das PbO_2 zu PbO, und beide liefern mit H_2SO_4 sekundär $PbSO_4$. G. DARRIEUS (*Bull. soc. intern. Électric.*; *Lum. él.* **44**, (1892) 513). Vgl. P. SCHOOP (*Z. Elektrochem.* **1**, (1894/95) 293; *C.-B.* **1895**, I, 522; *J. B.* **1894**, 238; *Handb. d. elektr. Accumul.*, *Stuttg.* **1898**, 487). Die Ggw. von $H_2S_2O_8$ oder zum mindesten die ihr zugeschriebene Wrkg. ist zu bestreiten. GLADSTONE u. HIBBERT. $H_2S_2O_8$ ist ein nebensächliches Erzeugnis und für die arbeitsleistenden Rkk. bedeutungslos. Denn bei den niedrigen Stromdichten und der Verd. der H_2SO_4 im Akkumulator können nur sehr unbedeutende Mengen $H_2S_2O_8$ entstehen, die außerdem weder Pb noch $PbSO_4$ in PbO_2 überzuführen vermag. Im Gegenteil verschwindet das PbO_2 von einer Pb-Platte beim Eintauchen in $H_2S_2O_8$ enthaltende H_2SO_4 unter B. von PbO und Entw. von O. K. ELBS u. O. SCHÖNHERR (*Z. Elektrochem.* **1**, (1894/95) 473; *J. B.* **1895**, 348). Die Einwände sind nicht stichhaltig. SCHOOP. Zusatz von $H_2S_2O_8$ zu H_2SO_4 erhöht die EMK. des Akkumulators nicht, sondern vermindert sie. Selbst bei 4.9%ig. H_2SO_4 und abnorm hohen Entladestromdichten (1.8 bis 2.5 Amp./qdm) bildet sich weder PbO noch Pb_2O in nachweisbarer Menge, sondern nur $PbSO_4$. MUGDAN. Die B. von PbO_2 aus $PbSO_4$ und $H_2S_2O_8$ und die von $PbSO_4$ aus Pb_2O bzw. PbO kann nur unter großem Energieverlust erfolgen. Dagegen arbeitet der Akkumulator bei geringen Stromdichten tatsächlich ohne Energieverlust. F. DOLEZALEK (*Die Theorie des Bleiaccumul.*, *Halle* **1901**, 11). — Bei der Ladung entsteht in der positiven wirksamen M. zunächst PbS_2O_8, das später mit H_2O in PbO_2 und H_2SO_4 zerfällt. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/97) 70; **6**, (1899/1900) 46). Die Theorie ist, weil die freiwillige Zers. des PbS_2O_8 ein irreversibler Vorgang, NERNST (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/97) 78), und der Akkumulator reversibel ist, unhaltbar. DOLEZALEK (*a. a. O.*, 12; *Z. Elektochem.* **4**, 349; *C.-B.* **1898**, I, 545). — Der Uebergang der an der Anode vorhandenen $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen bei der Entladung in $Pb^{\cdot\cdot}$ ist die Hauptquelle für die EMK. des Akkumulators. Die verbrauchten $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden aus dem festen PbO_2 ergänzt. $Pb^{\cdot\cdot}$ tritt mit SO_4'' der Lsg. zu festem $PbSO_4$ zusammen. An der Kathode geht Pb ohne nennenswerten Potentialsprung in $Pb^{\cdot\cdot}$ über. Aus diesem und SO_4'' entsteht wieder $PbSO_4$. Im entladenen Zustande befinden sich an beiden Elektroden $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen. Sie gehen beim Laden an der positiven Polektrode in $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, an der negativen in Pb über. Die verbrauchten $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden aus dem festen $PbSO_4$ nachgeliefert, sodaß die Konz. der SO_4''-Ionen allmählich zunimmt. Die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen treten mit den OH'-Ionen aus dem nicht dissoziierten W. zu einer gesättigten Lsg. oder einem Hydroxyd zusammen. Ihre Konz. wird immer größer, ebenso die der $H^{\cdot}$-Ionen. Sind keine $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen mehr vorhanden, so scheiden sich an der einen Elektrode $H^{\cdot}$-, an der andern OH'-Ionen aus, und reichliche Entw. von H und O zeigt Ueberladung des Accumulators an. M. LE BLANC (*Lehrb. d. Elektrochem.*, *Leipzig* **1896**, 223). Der Akkumulator kann als eine Konzentrationskette bezüglich der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aufgefaßt werden. E. ABEL (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 732). Vgl. F. FÖRSTER (*Z. Elektrochem.* **3**, 525; *J. B.* **1897**, 284; *C.-B.* **1897**, II, 166). — Im Elektrolyten (Lsg. von $PbSO_4$ in H_2SO_4) sind außer

Pb¨-, SO_4''-, H·- und O''- auch PbO_2''-Ionen. Beim Laden fallen PbO_2'' und Pb¨ sofort aus und ergänzen sich aus dem von den Elektroden in Lsg. gehenden und sich dissoziierenden $PbSO_4$. Ist $PbSO_4$ erschöpft, so scheiden sich H·- und O''-Ionen aus. C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 420). Die Existenz von PbO_2''-Ionen wird dadurch bewiesen, daß bei der Elektrolyse von mit $Pb(OH)_2$ gesättigtem wss. NaOH der Pb-Gehalt der Anodenfl. stark zunimmt, sodaß Na_2PbO_2 dissoziiert wird zu Na· und PbO_2''. C. LIEBENOW mit STRASSER (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 653). Vgl. a. DOLEZALEK (24). Erst die Dissoziation des W. in H· und OH'' gibt die Möglichkeit der B. von PbO_2. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 495). — Das Pb und PbO_2 der Akkumulatorelektroden sind Polymere der gewöhnlichen. E. J. WADE (*J. Proc. Inst. El. Eng.* **29**, (1900); *Eclair. él.* 32, 25). — Akkumulator mit allotropem Blei. G. ROSSET (*C.-B. Accumul.* **6**, (1905) 75, 179, 192; *L'Accumulateur au Plomb ordin. et allotr., Paris* **1908**). S. dazu die Kritik: *C.-B. Accumul.* **7**, (1906) 305.

V. Höchste Bleioxyde. — Oxyde mit höherem O-Gehalt als PbO_2 scheiden sich bei der Elektrolyse von Bleisalzlsg. (z. B. 300 ccm $Pb(NO_3)_2$ mit 0.0106 bis 10 g Pb, 12 ccm HNO_3 (36°) und 10 g Cu als $Cu(NO_3)_2$) an der Pt-Anode, namentlich an einer platinierten, über zunächst niedergeschlagenem PbO_2 ab, in um so größerer Menge, je geringer die Pb-Konz. des Bades wird. A. HOLLARD (*Compt. rend.* **136**, (1903) 229; **138**, (1904) 142; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 151; **31**, (1904) 239).

A. Pb_2O_5(?). *Blei(5)-oxyd, Bleipentoxyd, Perbleisäure.* — Konnte rein noch nicht dargestellt werden. Entsteht vermutlich als Calciumsalz, wenn man $CaPbO_3,4H_2O$ auf etwa 250° in einem Strome reiner Luft erhitzt. Wird vermutlich über 300° zers. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 237, (1899) 416). — Aus dieser hypothetischen Verb. besteht die formierte, noch nicht geladene positive wirksame M. im Akkumulator. S. DRZEWIECKI (*Bull. soc. intern. Électr.* **6**, 414; *Lum. él.* **35**, (1890) 290). — Schwarz, endothermisch, stark oxydierend. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] **25**, (1919) 223).

B. PbO_3[?]. *Blei(6)-oxyd. Mit $^1/_2$ Mol. H_2O.* *Perbleisäure.* — Bildet sich aus A. beim Laden des Akkumulators an der positiven Polelektrode. DRZEWIECKI.

Blei und Stickstoff.

I. Blei und Stickstoff allein und mit Wasserstoff. A. *Bleinitrid.* — Durch die Entladung des el. Lichtbogens zwischen Pb-Elektroden in N, wenn das Rk.-Prod. sofort stark abgekühlt wird. Man läßt den Bogen in einem fl. Gemisch von 90% Ar und 10% N (Sdp. −187° bis −190°) übergehen. Entsteht durch gewöhnliche Lichtbogenentladung in N nicht. — Sehr unbeständig. Explosiv. Säuren liefern NH_4-Salze. F. FISCHER u. F. SCHRÖTER (*Ber.* **43**, (1910) 1465).

B. *Bleiazid.* PbN_6. — Durch Fällen von Bleilsgg. mit wss. N_3H oder in W. l. Aziden, auch in verd. Lsgg. TH. CURTIUS u. J. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 267). Aus der Lsg. von NaN_3 oder $(NH_4)N_3$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Absaugen; häufiges Waschen mit Wasser. TH. CURTIUS (*Ber.* **24**, (1891) 3345). Man diazotiert Hydrazinnitrat mit $NaNO_2$ derart, daß die Lsg. nicht Lackmus rötet, und setzt unter Rühren zu $Pb(NO_3)_2$-Lsg. W. R. HODGKINSON (*Engl. P.* 128014, 17. 6. 1918). — Unl. in k. W.; l. in 1 l sd. W. zu etwa 0.5 g. Die Lsg. gibt beim Erkalten farblose glänzende cm-lange Nadeln, die denen des AgCl täuschend ähneln, aber schon bei sehr gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt explodieren. CURTIUS. Entsteht bei der Fällung in der Kälte in feinster Verteilung, bei steigender Temp. in immer größer werdenden weißen Kristallen. Außerordentlich brisant, sodaß es zur Initialzündung für Munition nicht verwendbar ist. 5 cg bringen beliebige Mengen Pikrinsäure oder Trinitrotoluol zur Detonation; 1 cg erhöht die Anfangsgeschwindigkeit bei Knallquecksilber und Schwefelstickstoff sehr stark. Die Kristalle zerfallen spontan. Sonst Empfind-

lichkeit gegen Schlag bei 235 mm Fallhöhe; Explosionstemp. 350°; noch größer bei den Kristallen. L. WÖHLER (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2095). Die Detonationsgeschwindigkeit dürfte kaum an die des Knallquecksilberazids heranreichen, liegt der des AgN_3 nahe. A. STETTBACHER (*Z. ges. Schieß.* **10**, (1915) 193). Die Schlagempfindlichkeit wird größer mit wachsender Menge: 0.1 und 0.2 g werden gerade noch explosiv zers. bei 170 mm Fallhöhe des 0.6 kg wiegenden Fallhammers bei 2.14 qmm Stempelfläche; 0.05 g bei 145 mm; Schlagarbeit 4.76 bzw. 4.06 mkg/qcm. Verpuffungsgrenztemp. 327°. L. WÖHLER u. M. MARTIN (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 36). Vgl. a. MARTIN (*Habilitationsschrift, Darmstadt* 1913, 23). Die Schlagempfindlichkeit ist bei 30 % W. enthaltendem dieselbe wie für trocknes PbN_6; sehr scharf getrocknetes etwas (um 20 mm Fallhöhe) größer. L. WÖHLER u. W. KRUPKO (*Ber.* **46**, (1913) 2055). Kann ohne Explosion bei 245° bis 250° zers. werden. A. R. HITCH (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1195). Läßt sich, ohne an Detonationskraft einzubüßen, gefahrlos handhaben in Mischung mit 1 bis 20 % Sprenggelatine. W. G. HUDSON für E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. (*Am. P.* 1329525, erteilt 3. 2. 1920). Bleibt (trocken) im Dunkeln bei 115° in 24 Stdn. so gut wie vollständig unverändert; erfährt erst bei 170° geringen Gew.-Verlust, 125 g in 24 Stdn. 0.05 g. WÖHLER u. KRUPKO (2053). Sonnenlicht bedeckt sehr bald mit einer durch Pb dunkelbraun gefärbten Schicht, die die explosiven Eigenschaften nicht ändert, WÖHLER; zers. das trockne schneller als HgN_3, wobei, wenn 3/4 in Subazid hätte umgewandelt sein können, die Schlaghöhe für die Explosion, die Entzündungstemp. (345°) und die Brisanz unverändert bleiben, unter Umwandlung der Färbung in graugelb bis graubraun. An der Luft bildet sich basisches Azid [S. 240], unter W. (Färbung kanariengelb bis chamois, auch orange bis rotbraun, je nach der Oberfläche) außerdem fein verteiltes $Pb(OH)_2$, wodurch die explosiven Eigenschaften geändert werden. Zugleich (30 Stdn.) weist das Filtrat neben Spuren Pb viel NH_3 auf, das im Dunkeln nicht entsteht. Die B. von NH_3 ist bedingt durch die drei gleichzeitigen nicht gekuppelten Vorgänge: $PbN_6 + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2HN_3$; PbN_6 (im Licht) $= Pb + 3N_2$; $Pb + HN_3 + 2H_2O = Pb(OH)_2 + N_2 + NH_3$. WÖHLER u. KRUPKO (2052). W. zers. bei anhaltendem Kochen sehr allmählich unter Abscheidung einer nicht explosiven Pb-Verb. und Verflüchtigung von NH_3. Unl. in konz. wss. NH_3. Ll. in w. Essigsäure unter allmählicher Zers. Frisch gefällt l. in $Pb(C_2H_3O_2)_2$. CURTIUS. — Wurde in der Technik wohl zuerst von MATTER eingeführt. H. GOLDSCHMIDT (*Ver. d. Chem.*; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) 679). — Gef. 71.33 u. 71.40 % Pb (ber. 71.13). CURTIUS.

Aus PbN_6 oder einem andern Nitrid besteht sehr wahrscheinlich der locker haftende rötlichbraune Ueberzug, der sich auf Bleianoden bei Elektrolyse 30 %ig. NaN_3-Lsg., namentlich auf Drehanoden bei 2 Amp./qdm, bildet. — Ll. in verd. HNO_3, langsamer l. in H_2SO_4 unter Brausen. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 822).

C. *Bleiimid.* PbNH. — Man trägt in eine Lsg. von KNH_2 in fl. NH_3 langsam in kleinen Anteilen PbJ_2-Lsg. ein, bis sich eine beträchtliche Menge orangeroter Nd. gebildet hat, schüttelt sorgfältig durch und läßt 2 Stdn. oder länger stehen. Der Nd. färbt sich dabei dunkler und geht in eine dichte pulverförmige M. über. Einw. von KNH_2 auf $Pb(NO_3)_2$ in NH_3-Lsg. gibt Prodd., die mehr oder weniger mit basischen Salzen verunreinigt sind. — Rotbraun, dicht, amorph. Explodiert heftig durch Erhitzen, W. oder verd. Säuren. Das durch langsame Einw. von Wasserdampf zers. ist ll. in verd. Essigsäure oder in wss. KOH. E. C. FRANKLIN (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 820; *Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 28).

	Berechnet	FRANKLIN. Gefunden	
Pb	93.3	93.2	92.2
N	6.3		6.4

II. Blei, Stickstoff und Sauerstoff. IIa. Allein.

A. *Bleioxynitrid.* [?] — Durch anhaltendes Glühen von $Pb(NO_3)_2$ in einem nicht zu kleinen bedeckten Porzellantiegel über der Spirituslampe bildet sich an der Oberfläche und im Inneren der M. ein schmutzig gelbroter amorpher Körper, der bei heftigem Glühen zu PbO wird, mit HNO_3 oder Essigsäure 3.64 bis 5.99 % N entwickelt, sonst nur PbO mit etwas Pb_3O_4 enthält. Bley (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 23). Ist ein Gemenge von PbO mit Pb_3O_4. Stammer (*Ann.* **70**, (1849) 296); enthält Bleinitridoxyd. Bley (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 380).

B. *Basisches Bleiazid.* PbO,PbN_6. — 1. und 2. Aus PbN_6 und $Pb(OH)_2$. L. Wöhler (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2096). — 1. Man erhitzt PbN_6 (1 bis 2 g) mit der ber. Menge von frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ unter W. im langhalsigen Kolben unter häufigem Schütteln 20 Stdn. auf sd. Wasserbade, filtriert und trocknet. Beste Darst. L. Wöhler u. W. Krupko (*Ber.* **46**, (1913) 2054). — 2. Man arbeitet wie nach 1. im Druckrohr bei 140° 12 bis 15 Stdn. und schlämmt die Blättchen von den Nadeln des unveränderten spez. schwereren PbN_6 ab. Beim langsamen Abkühlen kann das unveränderte PbN_6 in so großen Nadeln krist., daß es freiwillig explodiert und durch Initiierung die ganze M. zur Detonation bringt. Wöhler u. Krupko. — 3. In sd. Aufschwemmung von PbN_6 wird CO_2-freie Luft geleitet, bis die abgetriebene Menge HN_3 die ber. Menge von vorgelegtem $Ba(OH)_2$-W. gerade neutralisiert hat (Phenolphthalein Indikator). Die bei 2. vorhandenen Gefahren werden vermieden. Das leichte und schwere Schlämmprod. sind mkr. und analytisch gleich. Wöhler u. Krupko. — Sechsseitige doppelbrechende Blättchen. Wöhler u. Krupko. Verpufft schwach. Empfindlichkeit gegen Schlag 280 (nach (2) 275) mm Fallhöhe, gegen Erhitzen (Entzündungstemp.) 390°, also beide geringer als bei PbN_6, ebenso die Brisanz, sodaß die Verb. bei Munition als Ersatz für Knallquecksilber verwendbar ist. Wöhler; Wöhler u. Krupko. Ein Gemenge von PbO und PbN_6 zeigt bei 1 : 1 Mol. dieselbe Empfindlichkeit gegen Schlag und Wärme wie reines PbN_6, bei 2 : 1 etwas erhöhte Entzündungstemp. (375°), bei 3 : 1 und 4 : 1 stärker erhöhte Temp. und verminderte Schlagempfindlichkeit (405° und 265 mm, 415° und 295 mm). — Gef. nach (1) 80.3 % Pb, (2) 80.04, (3) 79.67 (leichtes Prod.) und 79.87 (schweres Prod.) (ber. 80.5). Wöhler u. Krupko.

C. *Bleihyponitrite.* a) ***Basisch.*** PbO,PbN_2O_2. — Ein basisches Salz (oder $Pb(OH)_2$?) ist vielleicht der nach b) zuerst entstehende weiße Nd. Thum (59). — Aus $Na_2N_2O_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Der Nd. wird mit k. W. ausgewaschen, zur Reinigung von $PbCl_2$ in Essigsäure gel. und mit NH_3 gefällt. Trocknen über H_2SO_4. — Weißgelb, amorph. Verpufft beim Erhitzen unter Zurücklassen eines sehr hellen PbO. Zerstreutes Tageslicht zers. schnell und färbt braungelb. Unl. in W. L. in verd. Säuren; aus den Lsgg. durch NaOH oder NH_3 wieder gefällt. A. Kirschner (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 429).

	Berechnet	Kirschner. Gefunden	
Pb	84.5	85.05	84.7
N	5.72	4.0	4.07
(H_2O		1.71	1.83)

Die Unstimmigkeiten der Analyse rühren wahrscheinlich daher, daß neben dem Salz ein wenig $Pb(OH)_2$ gefällt wird. Kirschner.

b) *Normal.* PbN_2O_2. — 1. Man versetzt gegen Lackmus neutral reagierende $K_2N_2O_2$-Lsg. mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., hält die Fl. durch KOH gerade noch sauer, damit sich kein $Pb(OH)_2$ beimengt, läßt den weißen flockigen Nd. in der Fl. stehen, bis er unter starker Verringerung des Vol. rein schwefelgelb und kristallinisch geworden ist, wäscht durch Dekantieren sowie auf dem Filter und trocknet in der Leere. Entsteht zuerst an den mit einem Glas-

stabe geriebenen Stellen und setzt sich dort fest an. A. Thum (*Beiträge z. Kenntnis der untersalpetrigen Säure, Dissert., Bern* (*Prag*) **1893**, 58). — 2. Aus a) durch Zusatz von Essigsäure im Ueberschuß. Auswaschen mit w. W.; Trocknen über H_2SO_4. Kirschner. — Schwefelgelbes kristallinisches Pulver. Thum. Gelbe sehr kleine Kristalle. Explodiert beim Erhitzen [auch bei äußerst vorsichtigem bei 140° bis 150° schwach unter Graufärbung; mildere Zers. beim Mischen mit Na_2CO_3, Thum] unter Zurücklassen eines sehr hellen PbO. Unl. in W. L. in verd. Säuren. NaOH oder NH_3 fällen aus den Lsgg. a). Kirschner. Ll. in verd. HNO_3 und Essigsäure, durch Alkali wieder fällbar. Thum.

		Thum.		Kirschner.	
	Berechnet		Gefunden		
Pb	77.52	76.9	76.5	77.28	77.55
N	10.49	9.84	9.92	9.63	9.58

D. *Bleinitrite.* a) *Basisch.* $2PbO,Pb(NO_2)_2$. *Bleioxynitrit.* — Die H_2O enthaltenden Verbb. s. S. 257 ff. — 1. Aus einer Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l W. durch 5stündiges Kochen mit 31 g Pb oder etwas mehr neben einem weißen basischen Nitrit-Nitrat. A. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 295 [II]). — 2. Man kocht das pomeranzengelbe $2PbO,3Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ [S. 260] einige Stdn. mit Blei. Bromeis (*Ann.* **72**, (1849) 50). [S. a. c) auf S. 261.] — 3. Man löst die wenigen orangefarbigen und gelbgrünlichen Kristalle, die sich aus dem Waschwasser des bei Darst. von $6PbO,8Pb(OH)_2,6Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,4H_2O$ [S. 263] bleibenden Rückstandes von $4PbO,3Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2$ [S. 259] abscheiden, durch Erwärmen wieder im Waschwasser, dampft die gelbe Fl. auf etwa $^1/_3$ l ein und läßt erkalten. F. Peters (*Einige Prodd., die durch Einw. von Pb und von KNO_2 auf $Pb(NO_3)_2$ entstehen. Dissert., Basel* (*Berlin*) **1893**, 41 [I]; *Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 145 [II]). — 4. Man wäscht $4PbO,3Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2$ [nach Darst. 2. auf S. 258] mit $1^1/_4$ l sd. W., das nach und nach in kleinen Mengen aufgegossen wird, und dampft die Lsg. auf $^1/_3$ l ein. Peters (I, 43; II, 146). — Nach (1) pomeranzengelbe, Chilesotti, nach (2) ziegelrote, grüne oder rotgrüne konzentrisch gruppierte feine Nadeln, Bromeis; lebhaft rote, zu kleinen Warzen und konzentrisch-strahligen Drusen vereinigte Nadeln, grün nicht zu erhalten, N. v. Lorenz (*Ber. Wien. Akad.* [II] **84**, (1881) 1133); nach (3) moosgrüne, gelbstichige, zu blumenkohlartigen Gebilden an- und umeinander gelagerte Kriställchen, nach (4) grüngelbliches körniges Kristallpulver. Peters. Nach Müller gelbgrünliche, wenig durchsichtige, prismatisch rhombische Kriställchen; $\infty P, \infty \bar{P} \infty, \breve{P} \infty$; meist zu blumenkohlartigen Gebilden vereinigt. Peters (I, 53; II, 154).

		Chilesotti.	
	Berechnet	Gefunden	
Pb	83.34	83.25	83.14
NO_2	12.36	12.33	12.65

	Chilesotti.	
	Gefunden	
PbO	89.69	89.57
N_2O_3	10.18	10.45
$3PbO,N_2O_3$	99.87	100.02

			Bromeis.	
			ziegelrot	grün
3PbO	669	89.80	89.43	89.43
2N	28	3.76	3.74	3.72
3O	48	6.44	6.04	6.39
(H_2O			0.69	0.46)
$3PbO,N_2O_3$	745	100.00	100.00	100.00

	nach				Peters. (3)				(4)		
						Mittel					Mittel
PbO	89.78	89.31	89.11			89.21	89.26				89.26
N_2O_3	10.22	10.27	10.35	9.94	10.02	10.15	10.39	10.40	10.60	10.36	10.44
$3PbO,N_2O_3$	100.00	99.58	99.46			99.36	99.65				99.70
N	3.77	3.67	3.70			3.69	3.91	3.83			3.87

b) *Normal.* $Pb(NO_2)_2,H_2O$. — 1. Man leitet durch die Lsg. von $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ [S. 257] in h. W. CO_2, das 75% des PbO fällt, und läßt das gelbe Filtrat freiwillig, Chevreul (*Ann. Chim.* **83**, (1812) 72; *Gilb.* **46**, (1814) 176), oder in der Leere, Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **2**, 87; *Ann.* **39**, (1841) 338), verdunsten. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht N_2O_3. Chevreul. Aehnlich aus $4PbO,N_2O_3,N_2O_5,2H_2O$. Berzelius. Siehe bei $4PbO,3N_2O_3,N_2O_5,4H_2O$ [S. 268]. — 2. Zers. von $AgNO_2$ mit $PbCl_2$ und Verdunsten der Lsg. Von Lang (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1860**; *J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 300). Man mischt bei 25° gesättigte Lsgg. von $PbCl_2$ und $AgNO_2$ in den ber. Vol., bringt das Filtrat nach Ergänzung des fehlenden Salzes bei —12° bis —15° durch kräftiges Rühren auf etwa $^1/_6$ Vol. und engt weiter im Exsikkator über H_2SO_4 ein. Bei etwas höherer Temp. mengt sich $Pb(NO_3)_2$ und PbO zum wasserfreien Salz (gef. 69.08% Pb, 29.29 NO_2, 9.20 N; ber. 69.20, 30.80, 9.39). A. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) I, 829 [I]). — Gelbe lange Säulen, Peligot, Blättchen, Chevreul, Krusten, Lang, bernsteingelbe durchsichtige Prismen. Chilesotti. — Sehr leicht zersetzlich, Peligot, luftbeständig. Lang. Erhitzen zers. wie das Zn- und Cd-Salz. Lang. — Sll. in Wasser. Peligot; Lang; Chilesotti. Leitet in stärker konz. Lsgg. weit schlechter als $Pb(NO_3)_2$ und $PbCl_2$. In 0.1n.-Lsg. sind weniger Ionen als bei $Pb(NO_3)_2$, etwa ebenso viel wie bei $PbCl_2$. Aeq. Leitfähigkeit bei 25°:

v	16	32	64	128	250	512	1024
Λ	59.4	72.3	85.5	98.9	111.3	122.1	129.7

Chilesotti (I). In den stärker konz. Lsgg. ist $Pb(NO_2)_2$ weniger ionisiert als $PbCl_2$. Dies ergibt sich aus der EMK. von 0.0135 Volt bei 21° der Kette $Pb/Pb(NO_3)_2,0.1n./Pb(NO_2)_2,0.1n./Pb$, die das letztere Pb als Lösungselektrode hat. Chilesotti (II, 173). — Die Lsg. zers. sich beim Abdampfen. Lang. Schon beim Einengen über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. entweichen nitrose Gase. Auch riechen 0.06 bis 0.1n. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. Lsgg. von mittlerer Verd. zeigen ein mit der Zeit schwach ansteigendes Leitvermögen. Unter Luftabschluß entstehen $Pb(NO_3)_2$, $Pb(OH)_2$, das die Lsg. alkal. macht, und NO, dem viel H beigemengt ist. Gleichgewicht scheint bei 100° etwa dann einzutreten, wenn etwa 13% des NO_2' umgewandelt sind. Bei Luftzutritt geht die Zers. weiter und wird verwickelter. Chilesotti (II).

			Lang.
PbO	223	70.36	69.94
N_2O_3	76	23.96	23.34
H_2O	18	5.68	
PbO,N_2O_3,H_2O	317	100.00	

Chilesotti.	Berechnet	Gefunden
Pb	65.27	65.60
NO_2'	29.05	29.40

E. *Bleinitritnitrate.* a) *Basisch.* — Die $Pb(OH)_2$ enthaltenden s. S. 260 ff. — $30PbO,9N_2O_3,N_2O_5$. *Bzw.* $20PbO,9Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. — Man kocht die Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in 1 l W. 10 Stdn. mit 31.2 g Pb, dampft auf etwa $^7/_8$ l ab, filtriert von 3.5 g ungel. Pb ab, versetzt mit 50 ccm sd. KNO_2-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) ($Pb(NO_3)_2 : KNO_2 : Pb = 4 : 4 : 7$), kocht 5 Min. auf, gießt von ungel. $4PbO,3Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2$ ab und läßt die hellgelbe Lsg. erkalten. Ausbeute klein. Mutterlauge farblos. — Zu Warzen

vereinte zitronengelbe Kristalle. PETERS (I, 43; II, 146). Nach MÜLLER rhombische prismatische Kriställchen; ∞P, ∞P̄∞, 0P. PETERS (I, 53; II, 154).

		PETERS.		
				Mittel
PbO	89.40	89.33	89.47	89.40
N_2O_3	9.16	9.18	9.33	9.26
N_2O_5	1.44	1.46	1.39	1.43
$30PbO,9N_2O_3,N_2O_5$	100.00	99.97	100.19	100.09
N	3.76	3.77	3.80	3.79

b) *Normal.* $3Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,4H_2O$ [?]. — Fällt man aus der Lsg. von $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ [S. 266] die Hälfte des Pb durch H_2SO_4, BERZELIUS, oder leitet man CO_2 ein, solange sich $PbCO_3$ abscheidet, so liefert das Filtrat beim Verdunsten in der Leere zitronengelbe Oktaeder, BERZELIUS; beim Abdampfen anfangs weiße Nadeln und Schuppen, dann gelbe Oktaeder. CHEVREUL. — Ist nach BERZELIUS und nach NICKLÈS (*Compt. rend.* 27, 244; *J. B.* 1847/48, 385) $Pb(NO_2)_2,H_2O$ (gef. von BERZELIUS 5.7 % H_2O, von NICKLÈS 5.85), das nach NICKLÈS mit $Pb(NO_3)_2$ zusammen kristallisieren kann; nach PELIGOT ein Gemenge, nach GERHARDT u. GOMÈS (*Compt. rend.* **34**, 187; *J. B.* 1852, 396) das Nitritnitrat (gef. von GOMÈS 63.5 % Pb, 8.4 N, 5.10 H_2O); nach CHILESOTTI (II, 483) ein Gemenge.

F. *Bleinitrate.* F[1]. *Blei(2)-nitrate. Plumbonitrate.* a) *Basisch.* — Die meisten Verbb. sind wasserhaltig, also sicher mit $Pb(OH)_2$ zusammengesetzt [S. 268 ff.].

α) $6PbO,N_2O_5$. — Aus $6PbO,N_2O_5,H_2O$ [s. dieses S. 269] bei 170°. BERZELIUS; LÖWE; GEUTHER. — NaOH liefert rotes PbO. GEUTHER.

β) $5PbO,N_2O_5$ [?]. — Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und NH_3 [wieviel?]. CALVERT (*Compt. rend.* 22, (1846) 480). Bei 30 Min. langem Kochen der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 200 ccm W. mit 12 ccm NH_3, Waschen auf dem Filter mit möglichst wenig W. und Trocknen wird $Pb(OH)NO_3$ erhalten. ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 179).

γ) $3PbO,N_2O_5$. — Vgl. a. S. 246. — Aus $Pb(NO_3)_2$ bei 357° unter ständigem Absaugen, bis nach 10 Tagen keine nitrosen Gase mehr abgegeben werden. — Zers. sich bei Rotglut weiter und hinterläßt reines PbO. — Gef. 86.03 % PbO (ber. 86.10). L. BAEKELAND (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 398).

δ) $3PbO,2N_2O_5$. — 1. Durch 10 tägiges Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$ im offenen Gefäß. BAEKELAND (397). — 2. Durch Dissoziation von $Pb(NO_3)_2$ bei Ggw. von viel Sauerstoff. L. R. MORGAN (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 416; *C.-B.* **1905**, I, 427). — Beständiger als $Pb(NO_3)_2$. Dissoziationsdruck 260 mm (gegen 514 für $Pb(NO_3)_2$). — Gef. 73.98 % PbO (ber. 75.56). BAEKELAND.

b) *Normal.* $Pb(NO_3)_2$. — *Bleisalpeter.* — *α*) *Darstellung.* — 1. Lösen von Pb in w. verd. HNO_3 [erfolgt leicht, s. S. 84], von PbO oder $PbCO_3$, auch durch Ausziehen von Pb_3O_4 mit verd. HNO_3, sowie Lösen von $PbCl_2$ [s. bei diesem] in HNO_3 oder Nitraten. Bildungswärme: Pb,N_2,O_6 105400 cal., A. COLSON (*Compt. rend.* **148**, 837; *C.-B.* **1909**, I, 1743), 105500, J. THOMSEN (*Ber.* **12**, 2062; *J. B.* **1879**, 113), 105600, BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 779; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, 509; *J. B.* **1880**, 119); Pb,O_2,N_2O_4 109510, THOMSEN; PbO,N_2O_5 40200, BERTHELOT (*Annuaire pour l'an* 1877, 395; *J. B.* **1877**, 126); $PbO,2HNO_3$,aq. 15400, BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1177), 17700 ohne, 25380 mit Fällung, THOMSEN (*Thermochem. Unterss., Leipzig* **1882**, I, 387); für das feste Salz 19700, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 356); (ber. aus der des $PbCl_2$) 108100 cal. P. GÜNLHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199). STAS (*Bull. Acad. Belg.* [2] **10**, (1860) 299) erhitzt das Pb mit konz. HNO_3, wobei das $Pb(NO_3)_2$ sich fast vollständig als Kristallmehl abscheidet. Nur wenn die Einw. der Säure und das Trocknen ununterbrochen fortgesetzt werden, bis sich keine Spur Säure bei 125° bis 130° entwickelt, erreichen 160 bis 200 g, anscheinend trocken, durch 8- bis 12 stündiges Erhitzen auf 140° bis 155° im trocknen Luftstrome ein konstantes Gewicht. A. GUTBIER u. J. LOHMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 182; *C.-B.* **1905**, I, 1074) konnten $Pb(NO_3)_2$ nicht vollständig trocken erhalten. E. BONJEAN (*Compt. rend.*

148, (1909) 1765) fand $Pb(NO_3)_2$ in Pb-Leitungsröhren von Ozonisierungsanlagen infolge der B. von N-O-Verbb., die in HNO_3 übergingen. — 2. Man bringt in Lsg. $NaNO_3$ mit $PbSiFl_6$ zusammen und filtriert von Na_2SiFl_6 ab. W. MILLS (*D. R.-P.* 164609, 15. 3. 1904; *C.-B.* **1905**, II, 1652).

β) Reinigung. — 1. Durch Umkristallisieren. Bei langsamem Verdunsten der k. Lsg. durchsichtige, beim Abkühlen des h. gesättigten oder beim Verdampfen in der Hitze undurchsichtige Kristalle. KNOP (*C.-B.* **1853**, 17). Neutrale wss. Lsgg. geben immer milchweiße, porzellanartig trübe Kristalle; HNO_3 enthaltende, namentlich wenn man mit viel freier HNO_3 versetzt, in der Hitze konz. und langsam erkalten läßt, wasserhelle, klare, große. VON HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **39**, (1860) 439); J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 267). Gegen Orange Poirrier No. 4 neutrale Lsgg. liefern sowohl durch Verdunsten bei etwa gleich bleibender Temp. von 18° bis 21° oder bei einer sich zwischen 18° und —4° ändernden als auch durch langsame oder schnelle Abkühlung zwischen 40° und —4° optisch inaktive Kristalle, die mehr oder weniger durchsichtig sind, je nachdem die Kristallisation langsam oder schnell vor sich geht. J. MOREL (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 231 [II]). Das aus wss. Lsg. abgeschiedene $Pb(NO_3)_2$ ist immer etwas basisch. W. K. LEWIS (*Dissert.*, *Breslau* **1908**; *Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 171). Wss. Lsgg. lassen auf Zusatz von A. äußerst kleine durchsichtige Oktaeder, von HNO_3 Oktaeder, die bei langsamerer B. Würfelflächen haben, fallen. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **25**, (1902) 228 [III]; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 192). Beim Wachsen in gesättigter w. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. werden die Kristalle undurchsichtig, wenn sie von mehreren Konz.-Strömen getroffen werden. GAUBERT (III, 231). Sie schließen dann 0.3% H_2O ein, die durchsichtigen sehr viel weniger. L. WULFF (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 147). In Ggw. von HNO_3 bleiben sie im allgemeinen durchsichtig, weil das Wachsen wegen der beträchtlich verminderten Löslichkeit langsamer als in wss. Lsg. erfolgt. GAUBERT (III, 236). S. a. unter *γ*). — 2. Man fällt die Lsg. von gewöhnlichem $Pb(NO_3)_2$ im verstopften Rundkolben durch H_2S, filtriert, wäscht, löst in HNO_3, filtriert, fällt mit H_2SO_4, filtriert, wäscht, löst in $(NH_4)C_2H_3O + NH_3$, fällt mit H_2S, löst in HNO_3, dampft zur Trockne, nimmt mit W. auf, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Pt-Tiegel und krist. in Glas-, dann mehrmals in Platingefäßen unter jedesmaligem Zentrifugieren der Kristalle im Gooch-Pt-Tiegel. K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* **95**, (1916) 290). Man befeuchtet die Kristalle mit eiskaltem W., zentrifugiert und wiederholt das Waschen. Die letzten Spuren von HNO_3 lassen sich nur durch ziemlich viele Kristallisationen entfernen. Man kann sie durch Erhitzen beseitigen und dann, statt aus W. zu kristallisieren, das Nitrat aus h. gesättigter wss. Lsg. durch konz. HNO_3 fällen. K. FAJANS u. M. LEMBERT (*Z. anorg. Chem.* **95**, (1916) 309). — 3. Man löst Handelsware in W., filtriert durch einen Pt-Schwamm-Goochtiegel, dampft in einer Pt-Schale bis nahe zur Sättigung ein, fügt viel umdestillierte HNO_3 zu, läßt abkühlen, zentrifugiert im Pt-Goochtiegel, wäscht mehrmals mit konz. HNO_3 und wiederholt das Umkristallisieren sechsmal mit Filtration zwischen den beiden letzten Malen. In dem aus diesem Prod. elektrol. gefällten Pb zeigt das ultraviolette Funkenspektrum kein Cu und Ag. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1033). — 4. Man löst zweimal mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (oder einmal damit und einmal mit $PbCl_2$-Lsg.) elektrolytisch gereinigtes Pb in HNO_3, dampft bis fast zur Trockne, löst in W. und krist. dreimal wie unter 3. Funkenspektrum des Pb wie bei 3. Analytisch nachzuweisen 0.004 (0.003)% Ag + Cu. BAXTER u. GROVER (1032). — 5. (Ausgeführt von J. W. SHIPLEY.) Man fällt $PbCl_2$ aus der Lsg. des Handels-$Pb(NO_3)_2$, wäscht, schwemmt in W. auf, sättigt dieses mit H_2S, löst in

HNO_3, krist. das $Pb(NO_3)_2$ im Glasgefäß, löst, filtriert durch Pt-Schwamm und krist. dreimal im Pt-Gefäß. Reinheit wie 3. BAXTER u. GROVER (1033). Ueber reine Verbb. aus verschiedenen Quellen s. a. BAXTER u. GROVER (1048).

γ) *Eigenschaften des festen Salzes.* — Dimorph. Meist kubisch, tetraëdrisch-pentagondodekaedrisch. Zwillinge nach {211}; spinellartige beim Drehen der zuerst aus konz. Lsg. ausgeschiedenen Kristalle mit der Mutterlauge. Zwillinge im Winkel von 120°, wenn eine Fl. zur Lsg. gesetzt wird, die eine Brown'sche Bewegung erzeugt. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 431). Gewöhnlich entsteht beim Verdunsten oder Abkühlen konz. Lsgg. nur die als Oktaeder erscheinende Kombination der beiden Tetraeder. Durch unterbrochene Kristallisation, durch Lösungsgenossen (wie HNO_3 oder Nitrate) oder durch Diffusion von A. bilden sich Kristalle mit tetraedrischen Pentagondodekaedern und mit Pentagondodekaedern. L. WULFF (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 139); SCACCHI (*Pogg.* **109**, (1860) 366); J. MOREL (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 294 [I]). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 107). S. a. HAIDINGER (*Edinb. J. Sc.* **1**, (1824) 102); WACKERNAGEL (*Kastn. Arch.* **5**, (1825) 295). Vgl. a. unter β). Beim Kristallisieren in Ggw. von Methylenblau ($^1/_{7000}$) erscheinen Würfelflächen am Oktaeder oder reine, auf den Flächen gestreifte Würfel. Farbige Anwachsstreifen bilden Pyramiden. Die auf die Würfelflächen aufgesetzten sind wesentlich stärker gefärbt als die auf den Oktaederflächen. Bei Ggw. von A. kehrt sich diese Erscheinung an den nur schwach gefärbten Anwachsteilen um. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 211). Kubische Kristalle, die auf das polarisierte Licht wirken, entstehen im allgemeinen durch langsames Verdunsten (bei 18° bis —4°) von Lsgg., die (bezogen auf W.) Spuren bis 20% HNO_3 (35° Bé) enthalten (durchsichtig, bis 5% HNO_3 optisch oktaedrisch, darüber dodekaedrisch); aus sehr schwach sauren bei Ggw. von 1% (auf $Pb(NO_3)_2$ bezogen) $(NH_4)NO_3$, KNO_3, $NaNO_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $PbSO_4$ (ähnlich wie ohne diese Salze); aus basischen Lsgg. (nicht vollständig durchsichtige Kristalle, die aus vielen kleinen zusammengesetzt sind; B. nicht immer unmittelbar, namentlich nicht in schwach basischen Lsgg. oder bei Ggw. von verhältnismäßig viel PbO); aus viel KNO_3 enthaltenden Lsgg. selbst bei schnellem Abkühlen (sehr wirksame Kristalle der dodekaedrischen Form); in Ggw. wechselnder Mengen des isomorphen $Ba(NO_3)_2$ oder $Sr(NO_3)_2$ unter allen Bedingungen (unter beträchtlicher Verminderung der Löslichkeit; außerordentlich wirksame Kristalle des oktaedrischen Typus mit lebhaften Färbungen, die selbst bei kaum durchscheinenden Kristallen zu erkennen sind). Ungünstig beeinflussen [s. a. oben] die B. der wirksamen Form schnelle Abkühlung der Lsg., Lösen in der Wärme bei gewissem Säuregehalt, erhöhte Temp., Ueberschuß an HNO_3, Ggw. kleiner Mengen $PbCl_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$, Ggw. von viel $(NH_4)NO_3$ oder $NaNO_3$. MOREL (II, 232). — Monokline harte, glänzende, durchsichtige Prismen ($a:b:c = 0.7858 : 1 : 2.7185$; $\gamma = 70° 22'$), geometrisch isomorph mit $KClO_3$, entstehen durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen von etwas rauchende HNO_3 enthaltenden Lsgg. zwischen 0° und 40°. J. MOREL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 337 [III]).

D. 4.545, J. BEHR (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, I, 135; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 667); $D.^{24}$ 4.531, J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 201); $D.^{20}_{20}$ 4.530, M. LE BLANC u. P. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 277); $D.^{3.9}$ 4.472, JOULE u. PLAYFAIR; D. 4.235, BUIGNET; 4.3998, KARSTEN; 4.509, SCHRÖDER; 4.581. FILHOL. D. des undurchsichtigen 4.40, des durchsichtigen 4.45. GAUBERT (II, 236). — Anormale Doppelbrechung? MARBACH (*Pogg.* **94**, (1855) 417); F. KLOCKE (*N. Jahrb. Miner.* **1880**, I, 76; **1881**, II, 268); WULFF (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 511). Brechungindices (n) für C 1.7730, D 1.7820, F 1.8065, H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 645; *Pogg. Erg.* **6**, (1873) 499; *Ann. Chim. Phys.* [4] **31**, (1873) 1); bei 20° für Na-Licht 1.7820, woraus folgt Aequivalentrefraktion 28.57 bzw. 15.36, LE BLANC u. ROHLAND;

für Na 1.7815 (1.7814), TH. W. RICHARDS u. W. C. SCHUMB (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1903); für Li 1.7733, Na 1.7843, Tl 1.7933. BEHR. Verhalten im polarisierten Licht s. oben. Das Reflexionsvermögen hat im Ultrarot (etwa bei 7.5, 12.5 und 15 μ) drei Höchstpunkte. CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT (*Ann. Phys.* [4] **55**, 577; *C.-B.* **1918**, II, 601). Im langwelligen ultraroten Spektrum Reflexionsmaximum bei 79 μ. TH. LIEBISCH u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1919**, 876). — Von der Verbindungswärme können höchstens 87.5% in el. Energie übergehen. F. BRAUN (*Wied. Ann.* **16**, (1882) 593). Im Dewar-Gefäß krist. zeigt eine um einige Hunderstel Grad niedrigere Temp. als die Umgebung. H. GREINACHER (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 70). — Schmp. 450° bis 470°, aus der Erstarrungskurve $(NH_4)NO_3$-$Pb(NO_3)_2$ durch Extrapolation ermittelt; vorher Zers. B. BOGITSCH (*Compt. rend.* **161**, (1915) 790). — DE. 16 für t = 75 cm. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 114).

Luftbeständig. — Bei 110° verliert das monokline nicht an Gew., MORELL (III); das gewöhnliche, wie bei Darst. 1. getrocknete im Luftstrom bei 200° nicht; gibt bei wenig höherer Temp. fortwährend saure Dämpfe ab. STAS. Entwickelt beim Glühen unter Verknistern O und NO_2 und läßt PbO zurück. [Aeltere Angabe.] Die Zers. beginnt zwischen 205° und 223°, ist aber sehr langsam, erst bei 357° kräftiger. In der Leere werden schon bei 205° bis 223° nitrose Gase in reichlicher Menge entwickelt. Käufliches „chemisch reines" gibt bereits bei bedeutend niedrigeren Tempp., zuweilen schon bei 100°, Säuredämpfe ab, weil es Spuren von Feuchtigkeit enthält. Die Rk. $Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons PbO + O + 2NO_2$ ist umkehrbar. Wird reines vollkommen trocknes $Pb(NO_3)_2$ im geschlossenen luftleeren Rohr auf 357° erhitzt, so entwickeln sich sehr bald rote nitrose Dämpfe und die Rotfärbung der Gase ist bald sehr kräftig. Wird bei diesem Punkte die Erhitzung unterbrochen und das Rohr langsam abkühlen gelassen, so sind nach einigen Stunden die roten Dämpfe wieder verschwunden, und beim Oeffnen zeigt sich, daß die Leere wieder hergestellt, alle gasförmigen Prodd. also wieder absorbiert sind. Bei der Dissoziation in der Leere treten folgende Drucke auf:

bei t°	223	230	250	274	296	357	448
p in mm Hg	6.2	6.9	11.8	32.6	78.4	514.0	1180.0

und bleiben bei jeder Temp. praktisch dieselben, gleichgültig, wie groß die Menge des Salzes ist, wenn sie nur zur Entw. der zur Erreichung der Druckgrenze erforderlichen Menge Gase ausreicht. Ueberschuß von NO_2 und O erniedrigt sie. Werden die gasförmigen Dissoziationsprodd. bei 357° wiederholt entfernt, so fällt der Druck plötzlich von 514 auf 260 mm Hg. Den gleichen Dissoziationsdruck zeigt $Pb(NO_3)_2$, das lange (etwa 10 Tage) im offenen Gefäß auf 357° erhitzt worden ist. Wahrscheinlich findet beim Erhitzen zunächst Dissoziation in O, NO_2 und $3PbO,2N_2O_5$ statt, das gegen 357° unter Absaugen der Gase in $3PbO,N_2O_5$ dissoziiert. Dieses wird erst bei Rotglut zu PbO zers. L. BAEKELAND (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 391). Nach dem Massenwirkungsgesetz ist $k = \sqrt{p_1} \times p_2^2$ (p_1 Teildruck des O, p_2 des NO_2). Normal ist k = 0.062 bei 357°; bei Ggw. von viel O entsteht $3PbO,2N_2O_5$. Die aus der Veränderung der Dissoziationswärme mit der Temp. ber. Werte stimmen nur unter 600° mit den gef. überein. L. R. MORGAN (*J. Phys. Chem.* **8**, (1904) 416; *C.-B.* **1905**, I, 427). Unbeständiger als $AgNO_3$. A. COLSON (*Compt. rend.* **148**, (1909) 837). Zers. sich in der Leere (2 mm) bei 283°. Glüht man $Pb(NO_3)_2$ im Silbertiegel nicht bis zur völligen Zers., bis es sich mit einer metallischen Haut überzogen hat, und kocht die erkaltete M. mit W. aus, so setzt das Filtrat beim Erkalten $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$, die Mutterlauge beim Abdampfen Pb ab, während $Pb(NO_3)_2$ gel. bleibt. HESS (*Pogg.* **12**, (1828) 262). — NO wirkt nicht. E. DIVERS (*Chem. N.* **78**, 314; *J. B.* **1898**, 435; *Proc. Chem. Soc.* **1898/99**, 221; *J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 83). Langsam l. in geschm. $(NH_4)NO_3$. BOGITCH. Erhöht die Umwandlungstemp. des KNO_3. M. BELLATTI u. J. LUSSANA (*Z. physik. Chem.* **9**, 378; *J. B.* **1892**, 320). Im übrigen s. über die Schmelzen unter Pb und K bzw. Na. $Ba(NO_3)_2$ kann mit $Pb(NO_3)_2$ nur zusammen

geschm. werden, wenn man die Mischung in kleinen Kristallen über KNO_3 oder $NaNO_3$ oder ein Gemenge beider bringt. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **97**, 45, 1215; *J. B.* **1883**, 129). Verpufft auf glühenden Kohlen, schwach beim Reiben mit S. [Aeltere Angaben.] — Nimmt (feucht) HCl-Gas sehr schnell unter heftiger Entw. roter Dämpfe auf. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 215). — $POCl_3$ im Ueberschuß entwickelt rote Dämpfe, aus denen sich in einer Kältemischung nur wenige Tropfen einer gelblichen Fl. verdichten lassen. W. C. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **49**, 222; *J. B.* **1886**, 341). — BaO_2 liefert beim Zusammenreiben PbO, O und $Ba(NO_3)_2$. W. SPRING u. M. LUCION (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 4; *J. B.* **1890**, 573). — Geschm. $AgNO_3$ löst bei 250° etwa 20 % $Pb(NO_3)_2$, bei 350° etwa 80 %, wobei Wärme absorbiert ist. Eine 25 %ig. Lsg. zers. sich in der Leere bei 350° [vgl. oben die Zers. des nicht gel. $Pb(NO_3)_2$], unter gewöhnlichem Druck bei 380° bis 385°. COLSON.

δ) Lösungen. — [S. a. im allgemeinen Teil, S. 112 ff.] — 1. *In Wasser.* 1ª. *Physikalische Eigenschaften.* — L. in W. unter starker Abkühlung. H. ROSE. 1 T. löst sich in 7½ T. k. W., MITSCHERLIN; in 1.989 T. W. von 17.5° zu einer Fl. von D. 1.3978, KARSTEN; in 1.707 T. W. von 22.3° und in 1.585 von 24.3°. KOPP. 1 T. löst sich

bei	0°	10°	25°	45°	65°	85°	100°
in	2.58	2.07	1.65	1.25	0.99	0.83	0.72 T. W.

KREMERS (*Pogg.* **92**, (1854) 497). 100 T. W. von 21.2° lösen 53.3 T. $Pb(NO_3)_2$, FR. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, (1873) 456); von 11° etwa 49 g. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320). 100 g W. lösen bei 17° 52.76 g $Pb(NO_3)_2$ oder 0.3188 g-Aeq.; 1000 g-Mol. W. 57.45 g-Aeq. H. EULER (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1903/4) 156). 100 T. der bei 19° bis 20° gesättigten Lsg. enthalten 35.80 T. Salz. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **53**, 221; *J. B.* **1866**, 59). 1 l der bei 15° gesättigten Lsg. enthält 461.49 g Salz, 928.58 g W. und hat die D. 1.39. MICHEL u. KRAFFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 471). Niedrigere Werte fand MULDER (*Bijdragen tot de Geschiedenis van het scheikundig gebonden Water, Rotterdam* **1864**). Die bei 25.3° gesättigte Lsg. enthält 59.60 g $Pb(NO_3)_2$ auf 100 g W. oder 1.646 Mol./l. LEWIS. In 1 l Lsg. sind 372.81 g oder 1.7993 g-Mol., RICHARDS u. SCHUMB; bei 24.45° 1.6172 g-Mol., bis auf 0.75 ‰ in Uebereinstimmung mit der Löslichkeit der Verb. aus Carnotitblei, K. FAJANS u. M. LEMBERG (*Z. anorg. Chem.* **95**, (1916) 323) [vgl. a. K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* **95**, (1916) 292)]; bei 20° 1.52 g-Mol., P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* **73**, (1911) 173); bei 17° 485.1 g $Pb(NO_3)_2$ oder 2.931 g-Aeq.; in 100 g Lsg. 34.54 g $Pb(NO_3)_2$. EULER. Die monokline Modifikation ist wl. selbst in h. W., mehr l. in HNO_3-haltigem. MOREL (III). — Dichte nach J. WAGNER (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 36):

Normalität	1/1	1/2	1/4	1/8
D.	1.1380	1.0699	1.0351	1.0175

$D._4^{15}$ nach J. H. LONG (*Wied. Ann.* **11**, (1880) 39):

% $Pb(NO_3)_2$	5	10	15	20	25	30
D.	1.0449	1.0937	1.1467	1.2043	1.2678	1.3358

D. der bei 8° gesättigten Lsg. 1.372. ANTHON. $D.^{17.5}$ der gesättigten Lsg. 1.433; im übrigen nach G. TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 283):

% $Pb(NO_3)_2$	5	10	15	20	25	30	35
D.	1.044	1.092	1.144	1.200	1.263	1.333	1.409

$D.^{17.5}$ nach H. SCHIFF (*Ann.* **110**, (1859) 67):

% $Pb(NO_3)_2$	2	4	6	8	10	12	14
D.	1.016	1.033	1.050	1.068	1.087	1.106	1.126

% $Pb(NO_3)_2$	16	18	20	24	28	32	36
D.	1.146	1.168	1.190	1.237	1.288	1.342	1.400

D.[19.5] nach P. KREMERS (*Pogg.* **96**, (1855) 39):

% $Pb(NO_3)_2$	9.99	18.46	25.77	32.33	37.12
D.	1.0933	1.1854	1.2772	1.3712	1.4490

D.[18], Kontraktion (K) und Mol.-Vol. (v) nach K. BINDEL (*Wied. Ann.* **40**, (1890) 383):

% $Pb(NO_3)_2$	8.4	37.9	42.3	47.8
1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ in x Mol. W.	200	30	25	20
D.[18]	1.0771	1.4854	1.6045	1.6663
K	1.0072	1.0498	1.0796	1.0501
v	3650	586	487	415

D.[18] für die 8.4%ige Lsg. nach THOMSEN. Die zweite Lsg. ist bei 25°, die dritte bei 40°, die vierte bei 60° gesättigt. Die für sie ber. Mol.-Vol. stimmen mit den gef. überein. BINDEL. $D.^{24.45}_{4}$ der bei 24.45° gesättigten Lsg. 1.444499 ± 0.000013 gegen 1.443587 ± 0.000016 der Lsg. aus Carnotitblei, 1.443586 ± 0.000015 der aus Pechblendeblei. FAJANS u. LEMBERG. D. der bei 17° gesättigten Lsg. 1.405. EULER. S. a. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 1, 145); I. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 26); LONG bei der el. Leitfähigkeit [S. 251]. Die Lsg. von 48.3 T. in 100 W. erleidet beim Versetzen mit dem gleichen Vol. W. eine Kontraktion von 0.228%. R. BROOM (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 604). Mol. Anfangskontraktion bei 20° (durch Extrapolieren) 0.029. H. GILBAULT (*Z. physik. Chem.* **29**, (1897) 436). Der Wärmebindung beim Lösen entspricht ein bei Temp.-Erhöhung kleiner werdender Kontraktionskoeffizient. M. LEWALT-JESERSKI (*J. russ. phys. Ges.* **47**, (1915) 177; *C.-B.* **1916**, I, 779). Densitätszahl 41. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 1; *J. B.* **1885**, 49). — Zusammendrückbarkeit: GILBAULT. Kapillarerhebung in einem Rohr von 0.5 mm Durchmesser bei 15° 54.1 für eine Lsg. von D. 1.133. C. A. VALSON (*Compt. rend.* **74**, 103; *J. B.* **1872**, 18). Innere Reibung (gegen die von W. = 1) bei 25° in n. Lsg. 1.1010, 0.5 n. 1.0418, 0.25 n. 1.0174, 0.125 n. 1.0066; allgemein $\eta = A^x$, worin A = 1.0897, x = g-Aeq./l. WAGNER. — Diffusion: Koeffizient (1 Tag) bei 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ in 136 Mol. W. 0.66, in 514 Mol. 0.71. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 400). Relativer gegen $NaNO_3$ bei je 2.5%ig. Lsgg. 0.65. C. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **50**, 89; *Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, 546; *Compt. rend.* **78**, 1523; *J. B.* **1874**, 37). — Optisches: Spez. Dispersionsvermögen 0.351. PH. BARBIER u. L. ROUX (*Compt. rend.* **110**, 457; **111**, 180; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, 255; **4**, 9; *J. B.* **1890**, 390). Refraktion der Lsg. mit 0.139 g $Pb(NO_3)_2$ (bei 100° getrocknet) in 1 g W. 0.7309. F. FOUQUÉ (*Ann. Observ.* **9**, (1868) 186). Atomrefraktion 24.3. J. H. GLADSTONE. Die Molekularrefraktion kann sich beim Verd. um 5 bis 8% ändern, meist sehr wenig oder verschwindend. J. H. GADSTONE u. W. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, 831; *J. B.* **1895**, 103). Die größten Abweichungen vom Gesetz der selektiven Absorption liegen im Ultraviolett, sodaß hier auf eine Eigenabsorption des Pb geschlossen werden muß. K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* **8**, 212; **17**, 193; *C.-B.* **1910**, II, 187; **1918**, II, 102). [Verss. von A. HAFIZ.] Vollständige Absorption der 0.5 n.-Lsg. bei λ 346. W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 67; *C.-B.* **1902**, I, 1037). Das kontinuierliche Spektrum reicht für n/20. und n/30. Lsgg. bis 302.1, für n/40. bis 306.5, für n/50. bis 308.6, für n/60. bis 309.3, für n/70. und n/80. bis 307.5, Absorptionsbande 307.5 bis 355.0. W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 227). Absorptionskoeffizient für X-Strahlen: T. E. AURÉN (*Phil. Mag.* [6] **33**, (1917) 471).

Thermische Eigenschaften: Lösungswärme für 1 Mol. in 400 Mol. W. —7610 cal., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, (1878) 165; *Ber.* **6**, (1873) 710; **11**, (1878) 1021); in 930 bis 1860 Mol. W. —8220 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 64; *Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, (1875) 101). Lösungswärme (L) bei 14° bis 15°, Verdünnungswärme (V) beim Verd. mit 0, 170, 175, 180 Mol. W., spez. Wärme (c) und Mol.-Wärme (w) nach BINDEL (393, 388):

% $Pb(NO_3)_2$	8.4	37.9	42.3	47.8
1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ in x Mol. W.	200	30	25	20
L	—7104	—4504	—4246	—4086
V	—7104	—2600	—2858	—3018
c	0.919	0.646	0.603	0.569
w	3612	562	471	393

Spez. Wärme und Molekularwärme nach C. Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* 1876, 68):

	Spez. Wärme			Molekularwärme		
Aeq.	50	100	200	50	100	200
bei 21° bis 26°	0.7507	0.8510	0.9162	924	1813	3602
bei 18° bis 51°	0.7500	0.8507	0.9173	923	1813	3606

Zunahme beim Uebergehen von gewöhnlicher Temp. zu einer um 30° höheren —7, —3 bzw. 10 Zehnmillionstel bei 50, 100 bzw. 200 Aeq. Marignac. — Koeffizienten a und b der Wärmeausdehnung nach S. de Lannoy (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 443):

In 100 g Lsg. g $Pb(NO_3)_2$	a	b	bei Tempp. von
4	0.000 0963	0.000 003 49	40° bis 85°
4	0.000 020	0.000 005 15	0° bis 40°
10	0.000 141	0.000 003 28	40° bis 76.5°
10	0.000 103	0.000 004 1	0° bis 40°
15	0.000 175	0.000 003 1	40° bis 73°
15	0.000 127	0.000 001 3	0° bis 40°
25	0.000 2438	0.000 002 67	0° bis 70.5°

— Beim Verd. der Lsg. tritt Abkühlung ein. J. Moser (*Monatsh.* 6, 634; *Ber. Wien. Akad.* 92, 652; *J. B.* 1885, 246). Temp.-Aenderung beim Verd. der bei 9° gesättigten Lsg. mit dem gleichen Vol. W. —0.37 bzw. —0.33. J. Pollock (*Chem. N.* 79, (1899) 56). Wärmetönungen beim Verd. einer Lsg. mit 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ in 40 Mol. W. bei 18° durch 60 Mol. W. —1.23 Cal., durch 160 Mol. —1.98, durch 360 Mol. —2.50. Thomsen (*Thermochem. Unterss.*, III). — Gefrierpunktserniedrigung ($\varDelta^0$) nach L. C. de Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] 25, (1872) 548; *J. B.* 1871, 31):

Konz.	8	12	16	24	32
$\varDelta^0$	0.9	1.2	1.5	2.0	2.5;

der 1 %ig. Lsg. 0.104°, F. M. Raoult (*Compt. rend.* 87, (1878) 167); der 16.6 %ig. Lsg. (501.5 Millimol in 1 l W.) 1.500°. Le Blanc u. Noyes (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 386). Gefrierpunktserniedrigung bei c = g $Pb(NO_3)_2$ in 100 g W. und c^1 = Millimol in 1 l nach Fr. Rüdorff (*Pogg.* 145, (1872) 607):

c	8	10	16	20	24	28	30	32	34
$\varDelta^0$	0.80	1.00	1.45	1.70	1.95	2.20	2.30	2.40	2.55;

nach Fr. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] 2, (1876) 214):

c	5	10	15	20	26.23	29.89
$\varDelta^0$	0.3	0.5	0.7	1.2	2.5	0.0 ;

nach H. Hausrath (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 543):

c	0.01198	0.03985	0.09285	0.1844	0.5749
c^1	0.362	1.204	2.805	5.570	17.37
$\varDelta^0$	0.00199	0.00638	0.01449	0.02770	0.815
i	2.98	2.87	2.79	2.68	2.54

[i das Verhältnis der Gefrierpunktserniedrigung zu der für nicht dissoziierte Mol. ber.];

nach C. L. v. Ende (*Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lsgg., Dissert., Götting.* 1899; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 138):

c	0.7628	1.276	2.555
c[1]	24.0	40.0	80.0
Δ°	0.114	0.175	0.325
i	2.59	2.43	2.28;

nach K. Drucker (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 214):

c[1]	9.02	17.37	24	40	80
Δ°	0.04425	0.08152	0.110	0.174	0.326.

Formale Gefrierpunktserniedrigung Δt/N, worin N die Zahl der Formelgeww. der in 1000 g W. gel. Menge $Pb(NO_3)_2$) nach den besten Werten von Hausrath und Ponsot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, (1897) 79), und Molzahl i, die mit dem Ionisationsgrad γ nach $i = 1 + \gamma$ zusammenhängt, nach A. A. Noyes u. K. G. Falk (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1025):

Aeq. in 1 l W.	0.005	0.006	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Δt/N	5.164	5.128	5.016	4.844	4.548	4.270	3.960	3.756	3.560	3.428
i	2.779	2.760	2.700	2.607	2.448	2.298	2.136	2.028	1.923	1.854

— Sdp. der gesättigten Lsg. 103.5°, Kremers, im emaillierten Eisengefäß, im Glasgefäß 104.1°. Im erstern Falle wird die höchste Temp. beim Kochen lange Zeit beibehalten, auch wenn schon ein steifer Kristallbrei entstanden ist; im letztern sinkt sie nach Ausscheiden von sehr viel Salz auf 103.7°. G. Th. Gerlach (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 449). Sdp. bei 140 T. $Pb(NO_3)_2$ in 100 T. W. 102.2°, T. Griffiths (*J. Sci.* No. 35, 90; *Pogg.* 2, (1824) 227); nach Gerlach (bei c g Salz in 100 g W.):

c	11	26	44	65	87	111	137
t°	100.5	101.0	101.5	102.0	102.5	103.0	103.5

Siedepunkterhöhung [s] und molekulare [s_m] sowie das Verhältnis der letztern zu der für nicht dissoziierte Mol. ber. [i] bei Lsgg. mit p g-Mol. $Pb(NO_3)_2$ in 1000 g W. nach A. Smits (*Z. physik. Chem.* **39**, (1901) 418):

p	s	s_m	i
0.0474	0.070°	14.76	2.84
0.0869	0.090°	10.35	1.99
0.4174	0.418°	10.01	1.93
0.8793	0.824°	9.37	1.80

Dampfdruckerniedrigung (Δ in mm) bei 100° (760 mm) nach G. Tammann (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 46):

p	0.5	1	2	3
Δ	12.3	23.5	45.0	63.0

Vgl. a. Raoult. — Wegen der weit gehenden Hydratation in Lsg. setzt $Pb(NO_3)_2$ die Kristallisationsgeschwindigkeit von Eis aus unterkühlten wss. Lsgg. stark herab. J. H. Walton u. A. Brann (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1161).

Elektrisches. Leitungswiderstand nach E. Bouty (*Compt. rend.* **98**, 140; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 433; *J. B.* **1884**, 262):

Aeq. in 1 l	1/20	1/200	1/1000	1/4000
W	3.721	2.834	2.530	2.212;

für 0.1 Aeq./l 1.462. E. Bouty (*Compt. rend.* **103**, 39; *J. B.* **1886**, 270). Das Verhältnis R_0 des mol. Widerstandes zu dem einer KCl-Lsg. mit gleich viel Mol. (m)

in 1 l ist $R_0 = 1 + A \times m^{1/3}$, worin $A = 1.116$. E. Bouty (*Compt. rend.* **102**, 1372; *J. B.* **1886**, 266). [Ueber Leitfähigkeit s. a. S. 115.] Leitvermögen ($10^8 \times k_0$ auf Hg bei 0° bezogen, k_0 ber. nach $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ nach J. H. Long (*Wied. Ann.* **11**, (1880) 39):

% $Pb(NO_3)_2$	D. der Lsgg.	t°	$10^8 \times k$	$10^8 \times k_0$	α	β
5	1.0451 (14°)	17.83 29.89 39.69	178 231 275	102	0.0412	+0.000 040
10	1.0939 (14°)	18.04 29.62 38.97	301 389 463	172	0.0401	+0.000 086
15	1.1468 (14.5°)	17.67 29.33 39.84	398 517 629	228	0.0406	+0.000 089
20	1.2045 (14.3°)	18.24 29.89 39.59	489 635 763	278	0.0396	+0.000 113
25	1.2678 (15°)	18.01 28.85 38.65	561 717 866	322	0.0390	+0.000 122
32.28	1.3716 (15°)	18.09 27.53 38.04	648 807 989	355	0.0443	+0.000 068

Aequivalentleitfähigkeit {Mittel aus 2 Bestt. in Hg-Einheiten; $v = 1$ g-Aeq. in x l) bei 25° nach E. Franke (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 471):

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	91.93	101.2	109.5	116.1	122.2	125.9	127.1;

nach A. Rosenheim u. V. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 13) bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
Λ	105	115	123	130	136;

nach F. Kohlrausch u. E. Grüneisen (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1215) bei 18°:

v	1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000	2000	5000	10 000
Λ	42.0	53.2	67.4	77.3	86.4	97.0	103.5	108.7	113.5	116.1	118.1	119.9	120.7;

nach A. A. Noyes u. K. G. Falk (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 462, 466) bei 18° [an zweiter Stelle die umgerechneten Werte von Kohlrausch u. Grüneisen]:

Milli-Aeq./l	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5
Λ	122.6	120.73	119.94	118.08	116.13	113.54	108.68

Milli-Aeq./l	10	20	50	100	200	500	1000
Λ	103.55	97.01	86.38	77.27	67.36	53.21	42.02
	103.6	97.2	86.8	77.9	68.5	55.6	46.2;

nach W. D. Harkins mit F. L. Hunt (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1819) bei 25°, sowie Ionenkonz. 1000 Σi:

Konz.	0.0	20.0	50.0	100.0	200.0
Λ	141.8	112.9	101.0	90.5	79.0
1000 Σi		15.9	35.6	63.8	111.5;

nach G. Jäger (*Monatsh.* **8**, 721; *J. B.* **1887**, 310) [vgl. dazu S. 115] bei 23°:

bei	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$ g-Val.
Leitfähigkeit	3984	2092	1114	588
rel. Leitf. der Valenz	79 680	83 680	89 120	94 080

S. a. H. FERNAU (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 327); W. CONRAD (*Dissert. Göttingen* **1903**). In unendlicher Verd. $\Lambda_0 = 121.9$. ST. J. BATES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 519). Molarleitfähigkeit [Grenzwert 246.0, DRUCKER] nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1908) 394):

v	0°	10°	25°	35°
2	46.30	63.55	92.68	113.0
8	71.12	97.32	139.8	169.5
16	84.43	103.3	161.5	195.6
32	93.85	128.3	181.5	118.8
128	115.1	153.1	214.0	256.7
512	129.1	171.9	238.3	287.1
1024	133.6	178.1	247.4	297.5
2048	135.1	178.7	247.2	299.0

Temperatur-Koeffizienten
(in Einheiten der Leitfähigkeit und in Hundertteilen):

	0° bis 10°		10° bis 25°		25° bis 35°	
v	Einheiten	%	Einheiten	%	Einheiten	%
2	1.72	3.71	1.94	3.05	2.03	2.19
8	2.62	3.68	2.83	2.91	2.97	2.12
16	2.88	3.41	3.21	2.83	3.41	2.11
32	3.44	3.67	3.55	2.77	3.73	2.05
128	3.80	3.30	4.06	2.65	4.27	2.00
512	4.28	3.32	4.43	2.58	4.88	2,05
1024	4.45	3.33	4.62	2.59	5.01	2.03
2048	4.36	3.23	4.57	2.55	5.18	2.10

Molarleitfähigkeit (μ), Dissoziation (α) und Temp.-Koeffizient (k) in Hundertteilen von zweimal umkrist. und bei 120° getrocknetem $Pb(NO_3)_2$ nach E. J. SHAEFFER u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* **49**, (1913) 237):

	35°		50°		35° bis 50°	65°		50° bis 65°
v	μ	α	μ	α	k	μ	α	k
2	111.5	36.0	143.0	35.9	1.88	175.9	35.8	1.53
8	170.2	54.9	218.4	54.8	1.88	267.8	54.5	1.51
16	196.6	63.5	251.7	63.2	1.93	309.4	62.9	1.53
32	220.4	71.2	281.6	70.8	1.81	347.8	70.7	1.53
128	261.0	84.3	333.3	83.8	1.85	410.2	83.4	1.53
512	291.0	93.9	369.6	92.9	1.80	455.0	92.5	1.54
1024	300.0	96.9	385.1	96.8	1.89	477.7	97.2	1.60
2048	309.6	100.0	397.9	100.0	1.90	491.8	100.0	1.64

Temp.-Koeffizienten bei 18° $\alpha = 0.0224$, $\beta = 0.000078$. F. KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1026). — Aus Λ_∞ folgt die Ionenbeweglichkeit ($^1/_2$ Pb) 61.5. Sie ist groß entsprechend der geringen inneren Reibung [S. 248] der Lsgg. KOHLRAUSCH u. GRÜNEISEN. Ueberführungszahl für $Pb^{\cdot\cdot}$ bei 25° 0.487 in 0.1 und 0.03 n.-Lsgg. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1565); A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* **11**, (1911) 1452, 1455). — Hydrolytischer Zerfall bei 80° für halbäquivalent-n. Lsgg. 0.15%, J. WALKER u. E. ASTON (*J. Chem. Soc.* **67**, 576; *Chem. N.* **71**, 280; *J. B.* **1895**, 375); in n./$_2$-Lsg. bei 85° 0.096%. J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 717; *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 140). Hydrolyse bei 85.5° und 100° nach C. KULLGREN (*Z. physik. Chem.* **85**, (1913) 473):

g-Aeq. $Pb(NO_3)_2$		2	8	32	128
Hydrolyse %	bei 85.5°	0.082	0.141	0.253	0.482
	bei 100°	0.103	0.220	0.400	0.742

Dissoziationskonstante bei 100° 41 $\times 10^{-8}$. KULLGREN (480). — Die bei 24.45° gesättigte Lsg. enthält 0.03205 Mol. Nitrat/Mol. H_2O. FAJANS u. LEMBERT. Die Dissoziation ist größer als die des $PbCl_2$. Der erststufige Zerfall erfolgt in $[Pb(NO_3)]$ und $[NO_3']$; Wert für 0.1-, 0.2-, 0.3- und 0.4 n. HNO_3 als Lsg. — Mittel 0.15, 0.3, 0.5 und 0.65; Konz. des Pb in den Lsgg. 0.0005 bis 0.0036 Mol./l, des $H^{\cdot}$ 0.09 bis 0.35 Mol./l. Der Wert des zweitstufigen Zerfalls in $[Pb^{\cdot\cdot}]$ und $[NO_3']$ ist nicht konstant; er wird zu 0.17 im Mittel angenommen. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446; *Z. Elektrochem.* 17, (1911) 844). Dissoziationskonstante für die zweite Stufe 0.23, C. L. VON ENDE (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 162); 0.11. LEWIS (*Dissert., Breslau* 1908, 34). Der aus der Leitfähigkeit ermittelte Dissoziationsgrad (γ) stimmt mit dem aus der Gefrierpunkterniedrigung ber. nicht überein. Er ergibt für 0.009 bis 0.08 Mol./l Unterschiede von +4.2 bis −7.9% und beträgt bei 18°

für Mol./l	0.00902	0.01737	0.024	0.040	0.080
γ	0.799	0.745	0.708	0.652	0.574

K. DRUCKER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 214). Dissoziation [s. a. S. 252] in Hundertteilen bei den Verdd. v (g-Mol. in x l) nach JONES u. JACOBSON:

v	0°	10°	25°	35°
2	34.3	35.6	37.5	37.8
8	52.6	54.5	55.3	56.7
16	62.5	63.4	65.3	65.4
32	69.5	71.8	73.4	73.2
128	85.2	85.7	86.6	85.9
512	95.6	96.2	96.4	96.0
1024	98.9	99.7	100.0	99.5
2048	100.0	100.0	100.0	100.0

Die verhältnismäßig geringe Ionisation der Lsgg. folgt aus Potentialmessungen an Konzentrationsketten. Vgl. die Messungen an Zellen mit Bleiamalgam-Elektroden von FERNAU und von CONRAD. Durch Kombination eines Halbelements aus verbleitem Pt in x äq.-n. $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. (teilweise unter Zusatz von KNO_3) mit einer n. Elektrode ergibt sich das Potential ε_c (gegen die n. Elektrode) zu:

$Pb(NO_3)_2$ Konz.	1	1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01
KNO_3 Konz.		1		0.1	1		0.01	1
ε_c	0.434	0.452	0.455	0.462	0.483	0.485	0.483	0.522

und die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen-Konz. (die in der 0.01 n.-Lsg. = 1 gesetzt) zu 35 in n.-Lsg. und 8 in 0.1 n. Die Neigung der Ionen zur B. von Komplexen ist gering, zum Unterschied von $PbCl_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstitution von Salzlsgg., Dissert., Breslau* 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78). In äq.n. $Pb(NO_3)_2$ ist $\varepsilon_c = 0.443$ Volt; $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. 0.108 (bezogen auf 0.0194 für gesättigte wss. $PbCl_2$). CL. IMMERWAHR (*Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwermetall-Ndd. auf elektroch. Wege, Dissert., Breslau* 1900; *Z. Elektrochem.* 7, (1901) 489). LEWIS fand bei 25.3°:

Mol./l	1	0.4	0.25	0.05	0.01
π	0.439	0.443	0.445	0.455	0.469
$Pb^{\cdot\cdot}$-Konz.	0.0503	0.0408	0.0354	0.0168	0.0054
Dissoziation %	5	10	14	34	54

S. a. HARKINS mit HUNT auf S. 251. Nach NOYES u. FALK (475) proc. Ionisation bei 18°:

Milliäq./l	1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000
	94.7	92.6	88.6	84.5	79.3	70.8	63.5	55.9	45.4	37.7

— In Ketten aus verschieden konz. Lsgg. geht der Strom von der schwächern zur stärkern Lsg. Die EMK. steigt schneller als proportional der abs. Temp. S. LUSSANA (*Atti Ist. Venet.* [7] 3, (1891/92) 1111; *Wied. Ann. Beibl.* 17, 662; *J. B.* 1893, 167). — Mkr. Be-

trachtung der Ausscheidungen bei der Elektrolyse gemischter $Pb(NO_3)_2$-$Ba(NO_3)_2$-Lsgg. ergibt, daß die Metalle in der Fl. gel. bleiben und erst aus der übersättigten Lsg. fallen. O. LEHMANN (*Z. physik. Chem.* **4**, 525; *J. B.* **1889**, 292). — Zers.-Spannung der Lsgg., Polarisation und andere el. Eigenschaften siehe S. 117 ff.

1[b]. *Chemisches Verhalten.* — [S. a. S. 142 ff.]. — Die Lsg. des aus HNO_3 enthaltendem W. umkrist., 6 Stdn. auf 100° und 12 Stdn. auf 130° im trocknen Luftstrom erhitzten Kahlbaumschen Salzes reagiert auf Lackmus alkal., auf Rosolsäure sauer. W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1809). Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 200° bildet sich ein unl. Nd. aus reichlichen weißen Kristallen. H. W. FISCHER (*Habilitationsschrift, Breslau* **1907**; *C.-B.* **1909**, I, 261). — NaOH liefert $3PbO,H_2O$ oder PbO, [ältere Angabe] [s. a. S. 144 und bei jenen Verbb.]; in der Konz. 1 : 10 bis 20 T. W. beim Schütteln gelbes kristallinisches PbO unter Zwischen-B. von $6PbO,N_2O_5,H_2O$. A. GEUTHER (*Ann.* **219**, (1883) 65). — NH_3 bildet zunächst nacheinander niedere Verbb., in größeren Mengen das Salz $5PbO,Pb(NO_3)_2,H_2O$, D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 444); unabhängig von seiner Menge nur $Pb(OH)NO_3$ (beim Kochen). ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 180). [S. a. die basischen Bleinitrate.] KNO_2-Lsg. bildet in der Siedhitze zunächst $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$, und zwar, wenn $Pb(NO_3)_2 : KNO_2 = 1 : 1$ bis $1^1/_3$ Mol., bei größerer Menge (1 : $1^1/_2$ bis 2) $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$, bei noch steigender jedenfalls an $Pb(NO_2)_2$ reichere und stärker basische Verbb. oder isomorphe Gemische und schließlich (1 : 4 Mol.) vielleicht $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$. F. PETERS (*Einige Prodd., die durch Einw. von Pb und von KNO_2 auf $Pb(NO_3)_2$ entstehen, Dissert. Basel* (*Berlin*) **1893**, 57 [I]; *Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 157 [II]). HNO_3 schlägt das Salz aus der wss. Lsg. nieder. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* **52**, (1833) 288). — $H_2S_2O_8$ gibt nur in neutraler oder nahezu neutraler Lsg. einen weißen, sich unter B. von PbO_2 bald bräunenden Nd. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* **2**, 162; *J. B.* **1895**, 532). — Geht, wenn es im Ueberschuß vorhanden ist, leicht in die Ndd. anderer Pb-Salze mit über. BERZELIUS. — Ra-Emanation liefert CO und CO_2. Ihre Menge entspricht 0.102 mg C für 1 cmm Emanation. W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* **42**, (1909) 2930). — Al wirkt (bei 10° bis 16° und Luftabschluß) auf verd. Lsgg. anscheinend nicht, auf konz. sehr beschränkt, weil das zuerst sich kristallinisch abscheidende Pb gelbes Nitritnitrat bildet und das Al sich dann mit basischem Bleinitrat bedeckt. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 217 [II]). [S. a. S. 143.] — Sb und Bi reagieren nicht. SENDERENS (II, 219, 218). — Zn fällt [vgl. S. 143] aus verd. und konz. Lsgg. das Pb unter allmählich vollständiger Zers. des zunächst entstehenden $Zn(NO_3)_2$, B. von $Zn(OH)_2$, NH_4NO_3 und etwas NH_3. Lange nach Fällung des Pb entw. sich wenige Blasen Gas. SENDERENS (II, 216). — Cd fällt [vgl. S. 143] zunächst Pb, dieses löst sich zu Nitritnitrat, das auf dem Cd basisches Bleinitrat absetzt, worauf die Rk. zum Stillstand kommt. Nach einem Monat ist noch der größte Teil des Pb in der Fl., die etwas NH_3 enthält. Gas entw. sich nicht. SENDERENS (II, 214). — Sn [vgl. S. 143] wirkt nicht. SENDERENS (II, 213). — Pb färbt [vgl. S. 144] schon in der Kälte die neutralen Lsgg. (1 bis 40 %ig.; in verschlossenen Gefäßen) gelb unter B. von Nitritnitrat [B. in der Hitze s. S. 255], das gel. bleibt, und von weißem $Pb(OH)NO_3,^1/_4H_2O$ [S. 274]. Dieses setzt sich auf den Bleistangen zwischen metallglänzenden Blättchen von Pb an, die erscheinen, nachdem sich das Pb bald nach dem Eintauchen mit einer schwärzlichen Haut überzogen hat. Sie bilden sich auch auf reinem Pb, also nicht als eine Folge der Elektrolyse durch Verunreinigungen, und gehen beim Herausnehmen aus der Fl. schnell in $Pb(OH)_2$ über. In der Fl. verwandeln sie sich in etwa einem Monat in $Pb(OH)NO_3,^1/_4H_2O$, umso schneller, je konzentrierter die ursprüngliche $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ist. In 0.5 %ig. erscheinen statt des Pb gelbe

Kriställchen von Bleinitrit. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 424 [I]). Die Ursache der Abscheidung der Pb-Blättchen ist wahrscheinlich eine Elektrolyse durch eine Kette, deren eine Elektrode aus den Kristallen im Innern der Bleistange und deren andere aus der geschm. und gleichsam angelassenen Oberflächenschicht besteht. SENDERENS (I, 1164). Pb bildet, ähnlich KNO_2, bei der Einw. auf h., meist sd., $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zunächst basisches Nitrat, bei wachsender Menge immer stärker basische und nitrithaltig werdende basische Nitritnitrate und zuletzt basische Nitrite. Die Art der Einw. verläuft jedenfalls etwa folgendermaßen: Bei $^1/_7$ At. Pb: 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ entsteht $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$; bei $^1/_4$: 1 schon Nitrit, das aber noch in der Mutterlauge bleibt; bei $^7/_8$: 1 bis 1 : 1 die Verb. $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$, die bei dazwischen liegenden Mengen $Pb(NO_3)_2$ mit $Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2$ isomorphe Mischungen bildet; bei wachsenden Mengen Pb entstehen isomorphe Mischungen von $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ mit $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$; bei $1^1/_2$ At. Pb : 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ die Verb. $2PbO,2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$; vorher isomorphe Mischungen dieses Salzes mit $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$ und $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$; bei $2^1/_5$: 1 die Verb. $2PbO,Pb(OH)_2$, $Pb(NO_2)_2$; vorher isomorphe Gemenge von ihr mit $2PbO,2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ (bis $1^3/_4$: 1), dann eine isomorphe Mischung von $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ mit $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$, dann $2PbO,Pb(NO_2)_2$ und ein isomorphes Gemenge von ihm mit $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$. PETERS (I, 55; II, 156). [Näheres s. bei den einzelnen Verbb.] Die Einw. beginnt merklich schon bei 25°. LEWIS. — Fe scheidet, entgegen ältern Angaben [s. S. 144], Blei weder aus konz. (1 Mol./l), noch verd. ($^1/_{40}$ Mol./l), weder aus k. noch 100° w., weder aus neutraler noch saurer Lsg. ab. SENDERENS (II, 699). $K_3Fe(CN)_6$ fällt einen Nd., aus dessen wss. Lsg. dunkelrotes $Pb_2(NO_3)[Fe(CN)_6],5H_2O$ [s. ds. Handb. IV, 3] krist. E. MÜLLER u. O. DIEFENTHÄLER (*Ber.* **43**, (1910) 2321). — Ni wirkt (bei 10° bis 16° unter Luftabschluß) nicht auf neutrale Lsgg. Co wird (bei 10° bis 16°) nur im Anfang angegriffen unter sehr schwacher Rosafärbung der Fl. und Bedecken mit schwarzem Pb, das allmählich in kleine Nadeln von $Pb(OH)(NO_3),^1/_4H_2O$ [S. 274] übergeht. SENDERENS (II, 214). — $Cu(OH)_2$ fällt graues $Pb(OH)NO_3$. A. MAILHE (*Compt. rend.* **134**, 233; *C.-B.* **1902**, I, 520). Ein Gemenge von CuJ und J bildet sofort PbJ_2, während sich die Lsg. durch $Cu(NO_3)_2$ grün färbt. [Umkehrung der Rk. bei PbJ_2.] P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* **73**, (1911) 173). — Rohrzucker wird invertiert, zu erklären durch die hydrolytische Spaltung des $Pb(NO_3)_2$. Inversionskonstante C = 0.00244, Hydrolyse des Salzes 0.096 %. J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 120, 693; *J. B.* **1896**, 173). — Ruft negative Krümmungen der Wurzel hervor. M. LILIENFELD (*Ber. d. Bot. Ges.* **23**, 91; *C.-B.* **1905**, I, 1328). — Durch Behandlung von Bakterien mit $Pb(NO_3)_2$ lassen sich Bakterien herstellen, die gegen Ausflockungsmittel Uebergänge von den Bakterien zu den Agglutininbakterien bilden. H. BECHHOLD (*Z. physik. Chem.* **48**, 385; *C.-B.* **1904**, II, 283).

2. *Lösungen in andern Mitteln wie reinem Wasser.* — Aus der mit Salpetersäure versetzten wss. Lsg. krist. [s. S. 244] reines $Pb(NO_3)_2$. Die Menge des kristallinischen Nd. wächst mit der Menge der HNO_3. A. DITLE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 320). Auch diese Lsg. der monoklinen Abart liefert die gewöhnlichen oktaederähnlichen Kristalle. MOREL (III). Konz. HNO_3 löst in der Kälte Spuren, sd. kaum 0.7 g/l. DITTE. — Von Nitraten [Näheres unter Pb und K, Na] verdoppelt KNO_3 die Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in Wasser. FR. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, (1873) 456). $NaNO_3$ setzt sie herab, J. NICOL (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 550); ebenso $Ba(NO_3)_2$. H. EULER (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1904) 143). Geschm. $(NH_4)NO_3$ löst auffallend langsam. B. BOGITCH (*Compt. rend.* **161**, (1915) 790). Ueber die Löslichkeit in geschm. $AgNO_3$ s. S. 247. — L. in Hydrazin unter Erwärmung (aus der Lsg. scheidet sich eine weiße Verb ab); wl. in dem Hydrat, C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, (1896) 174; **14**, (1895) 85). Ll. in wasserfreiem Hydrazin (0.52 g in 1 ccm) unter Zers. (gelbe Abscheidung). Die elektrisch gut leitende Lsg. setzt an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON

(*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 819). — L. in fl. Ammoniak. FRANKLIN; F. M. G. JOHNSON u. N. T. M. WILSMORE (*Trans. Faraday Soc.* **3**, (1907) 77; *Elektrochem. Z.* **14**, (1908) 227); R. BOSSUET u. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* **157**, (1913) 720). Die Lsg. hat bei —34° und der Konz. $v = 105$ die Leitfähigkeit $\mu = 77$. H. P. CADY (*J. Phys. Chem.* **1**, (1896/97) 707). Die EMK. der Kette Pb-Amalgam/($Pb(NO_3)_2$ verd. /$Pb(NO_3)_2$ konz. (in fl. NH_3)/Pb-Amalgam entspricht, wenn man die aus der Leitfähigkeit ber. Ionenkonzz. einsetzt, der Helmholtzschen Formel. H. P. CADY (*J. Phys. Chem.* **9**, 477; *C.-B.* **1905**, II, 53). Rkk. der Lsg. s. S. 147, 148, 275. — Alkohole: 100 g abs. Methylalkohol lösen bei 20.5° 0.04 g, abs. A. 1.37 g. LOBRY DE BRUYN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 783). 100 g A., D. 0.9282, löst bei 4° 4.96 g $Pb(NO_3)_2$, 8° 5.82, 22° 8.77, 40° 12.8, 50° 14.9. GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 129). — Amine: Unl. in wasserfreiem Aethylamin, mit dem wahrscheinlich eine Verb. entsteht. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 538). Verbb. [Näheres unter Pb und C] sind möglich mit Aminen der Fettreihe, Anilin, Toluidin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, schwer mit Mono- und Dimethylamin. BR. LACHOWICZ (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, 99; *J. B.* **1889**, 192). Versetzt man wss. $Pb(NO_3)_2$ mit dem gleichen Vol. A. und dann mit Anilin oder o-Toluidin, so fällt $Pb(OH)NO_3$, das aus W. in Säulchen oder Blättchen krist. [S. 273]. BR. LACHOWICZ (*Monatsh.* **10**, (1889) 884). Der Sdp. des Pyridins [Komplexverbb. damit unter Pb und C] wird durch 1.26 bis 4.24 % $Pb(NO_3)_2$ um 0.110 bis 0.355° erhöht. Daraus folgt das Mol.-Gew. des $Pb(NO_3)_2$ zu 345.50 bis 362.28, im Mittel 352.07 (ber. 330.35). Die Lsg. färbt sich allmählich gelb. Bei hohen Konzz. wird der Sdp. nicht mehr beständig, sondern steigt fortwährend. A. WERNER mit M. SCHMUJLOW (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 21). Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ (x g) in Pyridin (100 g) bei steigender Temp. nach J. H. WALTON jr. u. R. C. JUDD (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1040).

t°	—19.4	—14.5	—10.0	0.00	5.4	8.7	14.72	19.97
x g	2.93	2.14	1.90	3.54	3.93	5.39	6.13	6.78
t°	24.75	30.03	34.97	40.03	45.00	49.97	59.52	70.00
x g	8.56	10.98	13.20	16.94	22.03	29.37	36.70	47.92
t°	80.00	89.93	94.94	99.89	104.90	109.90		
x g	61.60	90.21	128.06	143.36	152.00	163.80		

In Pyridin ist $Pb(NO_3)_2$ nicht Elektrolyt. Deshalb scheidet der Strom (Pb-Anode) bei gleichzeitiger Ggw. von $AgNO_3$ nur Ag ab. A. W. SPERANSKI u. E. G. GOLDBERG (*J. russ. phys. Ges.* **32**, (1901) 797). Molarleitfähigkeit der Lsg. in Pyridin (vom spez. Leitvermögen 7.5×10^{-7}) nach A. T. LINCOLN (*J. Phys. Chem.* **3**, (1899) 457; *Z. Elektrochem.* **6**, (1899/1900) 384):

v	21.1	55.96	168.5
μ	0.81	1.57	3.25

Mannit liefert beim Erhitzen in Ggw. von W. einen Nd. von $Pb_4(NO_3)_2, C_6H_8O_6$, der sich durch sd. W. zu basischem Bleinitrat [s. c) auf S. 269] zers. A. SMOLKA (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, (1885) 579).

ε) *Analysen.*

			STAS.				DÖBEREINER.	SVANBERG.	BERZELIUS.
Pb	207	62.54	62.513	PbO	223	67.37	67.6	67.40	67.22
N_2O_6	124	37.46	37.487	N_2O_5	108	32.63	32.4	32.60	32.78
PbN_2O_6	331	100.00	100.000	PbO,N_2O_5	331	100.00	100.0	100.00	100.00

Gef. im monoklinen 67.2 % PbO, 8.0 N (ber. 67.4, 8.5). MOREL (III).

F². $Pb(NO_3)_4$. *Blei(4)-nitrat, Plumbinitrat.* [?] — Entsteht vielleicht zunächst beim Lösen von PbO_2 in HNO_3, wird aber schnell wieder durch das W. zers. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 241).

II[b]. Mit Sauerstoff und Wasserstoff im Molekül. A. *Bleioxyd-Ammoniak* [?]. — 1 T. Bleiglätte löst sich beim Digerieren in 6 T. wss. NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ zu einer dunkelgelben, nicht kristallisierbaren Fl. KARSTEN. Die Lsg. ist trübe. WITTSTEIN (*Repert.* 63, (1833) 329). — Zahlreiche, teilweise krist. Verbb. von PbO mit NH_3, mit NH_3 und HNO_3 und mit HNO_3 führt CALVERT (*Compt. rend.* 22, (1846) 480) ohne Darstt. und Analysen an.

B. *Bleinitrite. Basisch.* — Ein wasserfreies s. unter II[a] [S. 241]. — Vielleicht sind als einfache Formen nur $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ (sowie $2PbO,Pb(NO_2)_2$) und $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ zuzulassen, während die andern Verbb. isomorphe Mischungen sind. F. PETERS (*Einige Prodd., die durch Einw. von Blei u. von KNO_2 auf $Pb(NO_3)_2$ entstehen, Dissert., Basel* (*Berlin*) **1893**, 54 [I]; *Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 152 [II]). — $4PbO,N_2O_3,H_2O$ läßt sich von einer Säure H_5NO_4 ableiten: $2PbHNO_4$. Die Verb. $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ kann als Salz der orthosalpetrigen Säure H_3NO_3 gelten, nämlich $Pb:NO_3\cdot Pb\cdot NO_3:Pb$. CHILESOTTI (II, 383).

a) $4PbO,N_2O_3,H_2O$. *Bzw.* $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$. *³/₄ basisches Salz.* — 1. Man kocht ungefähr 12 Stdn. lang in einem langhalsigen Kolben 1 T. $Pb(NO_3)_2$ mit $1^1/_2$ T. oder mehr Pb und ungefähr 50 T. W., filtriert und läßt abkühlen. BERZELIUS (*Gilb.* **40**, (1812) 194, 200; **46**, (1814) 156); CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, (1812) 72; *Gilb.* **46**, (1814) 176). [S. a. C, a).] Man nimmt auf 20 g $Pb(NO_3)_2$, das in 1 l W. gel. ist, 30 g Pb (1 Mol.: 2.5 At.), kocht 4 Stdn., worauf die Fl. nur noch schwach gelb gefärbt ist, und krist. einmal um, wodurch nicht selten beigemengtes $4Pb(OH)_2,2Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ oder $20PbO,Pb(OH)_2,11Pb(NO_2)_2$ entfernt wird. Oder man kocht 10 g $(Pb(NO_3)_2$ von der Konz. 1:100 mit 20 g Pb 10 Stdn. Umkristallisieren unnötig. N. v. LORENZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 84, (1881) 1156). Man muß von einer sehr verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ausgehen, damit sich nicht neben der Verb. weniger basische Nitrite oder Nitratnitrite abscheiden. (I) Man kocht in einem Rundkolben mit Rückflußkühler die Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l W. mit 25 g elektrol. erhaltenem Bleischwamm 2 Stdn. und mit weitern 6 g noch 1 Std., filtriert die schwach gelbe Lsg. sofort von Pb und einem weißlichen Körper, läßt erkalten, gießt von einem weißen Pulver ab, läßt über Nacht stehen und trennt von den blaß lachsfarbenen Kristallen ein leichteres weißes Pulver durch Abschwemmen. (II) Man verfährt ebenso mit 25 + 6 + 5 g Pb 8 Stdn. Ausbeute 30 g hell lachsfarbener Nadeln in Büscheln. In der Mutterlauge ist $Pb:NO_2 = 1:0.775$, $Pb:N = 1:0.924$. (III) Man kocht die Lsg. von 30 g $Pb(NO_3)_2$ [in $1^1/_2$ l W.] mit 40 g in mehreren Anteilen zugefügtem Pb $3^1/_2$ Stdn., bis sich rosafarbene neben ziemlich viel goldfarbenen Kristallen absetzen, kocht dann von neuem mit überschüssigem Pb 7 Std., wäscht die rosa lachsfarbenen Nadeln und trocknet zwischen Papier. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 294 [II]). Die Lsg. färbt sich beim Kochen zunächst gelb, durch B. von gelbem $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ und entfärbt sich dann. CHEVREUL. Bei zu kurzem Kochen erhält man ziegelfarbige Nadeln, die durch $2PbO,3Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ verunreinigt sind. CHEVREUL; PELIGOT. Dieß B. erfolgt nach BERZELIUS und CHEVREUL auch bei völligem Luftabschluß und unter Entw. von NO. Letztere beginnt gewöhnlich erst bei 80° und wird später fast unmerklich. BROMEIS (*Ann.* 72, 38; *J. B.* **1849**, 280). Der Vorgang ist also wohl folgender: $5Pb(NO_3)_2 + 11Pb = 4(4PbO,N_2O_3) + 2NO$. Hiernach kommen auf 100 T. $Pb(NO_3)_2$ 137.6 T. Pb. Nach CHEVREUL nehmen 100 T. $Pb(NO_3)_2$ bei sehr langem Kochen 135, nach BERZELIUS 127 T. Pb [nach PETERS 140.8 T., s. Verb. b, α)] auf. 100 T. $Pb(NO_3)_2$ müßten nach der Formel 238.3 T. Salz liefern; CHEVREUL erhielt ungefähr 216.5. KRAUT. — 2. Vermutlich durch weit gehende Hydrolyse von $2PbO,N_2O_3,1^1/_2H_2O$ [S. 260]. CHILESOTTI (II, 289).

Blaß fleischrote, CHEVREUL, hell lachsfarbene, CHILESOTTI, rosenrote, PELIGOT, zuweilen grünbraune, BROMEIS, seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln, CHEVREUL; bei schnellem Abkühlen der Lsg. weißes Pulver.

PELIGOT. Die Kristallform ist wegen Kleinheit der Individuen und Mattheit ihrer Oberflächen schwierig festzustellen. Die Angabe von BROMEIS, das System der ganzen Reihe sei das rhombische, beruht auf einem Irrtum. Wenigstens ist $2Pb(OH)_2.Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$, $1^1/_3H_2O$ nach BECKE unzweifelhaft monoklin. v. LORENZ. Alle Verbb. der Reihe, die kristallographisch bestimmt werden konnten, sind nach MÜLLER rhombisch. PETERS (I, 53; II, 153). — Trocken luftbeständig. Verliert sein [Hydroxyl-] H_2O erst über 100°, PELIGOT, noch nicht bei 150°. BROMEIS. Gibt schon bei 100° etwas, beim Glühen sämtliches N_2O_3 ab, CHEVREUL, ohne zu schmelzen. BERZELIUS. L. in 143 T. W. von 23°, in 33 T. sd., CHEVREUL; in 1250 T. k. W., in 34.5 T. sd. zu einer stark alkal. Fl. Fällt man aus der Lsg. einen Teil des Pb durch H_2SO_4 oder CO_2, so wird sie gelb. Aus der Lsg. fällt CO_2 63.6 % PbO. Setzt man zum festen Salz k. HNO_3 oder konz. Essigsäure allmählich, damit keine Erhitzung eintritt, so wird ohne Gasentw. eine gelbe Fl. erhalten. Die essigsaure Lsg. von 100 T. Salz nimmt beim Schütteln mit PbO_2 49.5 T. (ber. für 2 Mol. auf 1 Mol. der Verb. 48.44) auf unter B. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. PELIGOT.

			BERZELIUS.	CHEVREUL.	v. LORENZ.
4PbO	892	90.47	90.38	90.1	90.36
N_2O_3	76	7.71	7.74	9.9	7.77
H_2O	18	1.82	1.88		1.74
$4PbO,N_2O_3,H_2O$	986	100.00	100.00	100.0	99.87

Die Zahlen von v. LORENZ sind das Mittel aus den beiden Darstt.

			PELIGOT.	BROMEIS.
4PbO	892	90.47	90.42	90.39
2N	28	2.84	3.10	2.74
3O	48	4.87		4.58
H_2O	18	1.82	1.93	2.29
$Pb_4N_2O_7,H_2O$	986	100.00		100.00

	Berechnet	CHILESOTTI. Gefunden I.	II.	III.
Pb	83.96	83.96	83.98	83.84
NO_2	9.34	9.38	9.50	9.41
N	2.85	2.899	2.89	2.898

b) $10PbO,3N_2O_3,xH_2O$. *α) Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $6PbO,Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2$. — Man löst [ähnlich bei den andern Verbb.] 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 2 l ausgekochtem sd. W., gibt 86 g Pb in kleinen, dünnen, blanken Schnitzeln zu, kocht in einem langhalsigen Kolben mit durchbohrtem Stopfen unter gelegentlichem Ersatz des verdampften W. und zeitweisem Umschütteln 40 Stdn., filtriert, läßt erkalten, wäscht mit ausgekochtem k. W., preßt zwischen Fließpapier und trocknet an der Luft. Die Fl. wird nach 1 Std. schmutzig gelb, hellt sich nach $2^1/_2$ Stdn. auf und wird nach 32 Stdn. anscheinend wieder etwas gelber. Von den 86 g Pb werden 70.4 g gel., sodaß das zur B. der Salze nötige Verhältnis $Pb(NO_3)_2 : Pb = 4 : 9$ ist. — Gelbbräunliche seideglänzende konzentrisch angeordnete feine Nadeln. PETERS (I, 27; II, 134).

		PETERS.				Mittel
PbO	90.05	89.97				89.97
N_2O_3	9.22	9.04	9.04	9.21	9.21	9.13
H_2O (Hydroxyl-)	0.73	0.58	0.62			0.60
$10PbO,3N_2O_3,H_2O$	100.00	99.59				99.70
N	3.40	3.40	3.40			3.40

β) Mit 3 Mol. H_2O. Bzw. $4PbO,3Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2$. — 1. Aus der schwach gelben Mutterlauge von $4PbO,3Pb(OH)_2,2Pb(NO_2)_2.Pb(NO_3)_2,H_2O$ [S. 261] durch Eindampfen auf etwa ein Drittel. Von mit ausgeschiedenem gelben $5Pb(OH)_2,4Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ mechanisch zu trennen. PETERS (I, 25; II, 134). — 2. Der bei der Darst. von $20PbO,9Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ [S. 242] bleibende Rückstand wird mit 400 ccm sd. W. auf ein Filter gespült und abtropfen

gelassen. Peters (I, 43; II, 146). — 3. Der bei der Darst. von $6PbO,8Pb(OH)_2,6Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,4H_2O$ [S. 263] bleibende gelbe Rückstand wird nach und nach mit $1^1/_2$ l sd. W. gewaschen (im Waschwasser bis zuletzt HNO_3) und aus dem Ungel. der gelbe Anteil von dem weißen mechanisch geschieden. Peters (I, 41; II, 144). — Nach (1) gelbgrüne blumenkohlartige Gebilde. Peters. Nach Müller gelbes feines Pulver, dessen prismatische Kriställchen fast vollkommen undurchsichtig sind (wie es scheint, infolge Zers.; sie zeigen Aggregatpolarisation); oder gelbgrünliche, am Aufsitzpunkte gelber getönte blumenkohlartige Kristallhaufen. Peters (I, 53; II, 155). — S. a. m), S. 264.

	Peters.									
	nach (1)					(2)		Mittel	(3)	
PbO	88.76	88.71		88.89	88.68			88.79	89.10	
N_2O_3	9.09	9.84	9.25	8.94	9.07	9.03	8.95 / 9.10 / 9.16	9.04	9.33	9.85
$H_2O(OH-)$	2.05			2.05	2.07			2.06		
$10PbO,3N_2O_3,3H_2O$	100.00			99.88	99.82			99.89		
N	3.36			3.31	3.36	3.38				

c) $3PbO,N_2O_3,H_2O$. *Bzw.* $PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$. $^2/_3$ *basisches Salz.* — Durch Hydrolyse von $2PbO,N_2O_3,1^1/_2H_2O$ [s. e, β)]. Chilesotti (II, 289).

d) $32PbO,11N_2O_3,H_2O$. *Bzw.* $20PbO,Pb(OH)_2,11Pb(NO_2)_2$. — Ist vielleicht $2PbO,Pb(NO_2)_2$ [S. 241]. Chilesotti (II, 294). — Durch Kochen einer Lsg., die in 1 l 50 g $Pb(NO_3)_2$ erhält, mit 55 g Pb (gleichzeitig mit $6Pb(OH)_2,5Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ und $5PbO,6Pb(OH)_2$, $3Pb(NO_2)_2,2Pb(NO_3)_2$) oder von 2 At. Pb in einer Lsg. von der Konz. 1 : 35 oder von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. 1 : 20 mit etwas mehr als $1^3/_4$ At. Pb bei gleich bleibendem Vol., bis auf den nicht verbrauchten Bleispänen Kriställchen entstehen. — Zwl. auch in k. W. Krist. daraus sehr langsam in Wärzchen (nach 24 Stdn.), dann in konzentrisch strahligen Drusen von oft 2 cm Durchmesser (nach 3 bis 4 Tagen). v. Lorenz (1155).

		v. Lorenz.	
PbO	89.31	89.37	Mittel aller 3 Darstt. und der nach der ersten umkrist. Verb.
N_2O_3	10.47	10.36	
H_2O	0.22	0.29	
$32PbO,11N_2O_3,H_2O$	100.00	100.02	
N	3.89	3.93	

e) $2PbO,N_2O_3,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol.* H_2O. *Bzw.* $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$. — 1. Man kocht die Lsg. von $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ [S. 266] kurze Zeit mit Pb und läßt erkalten. Setzt sich auf den Kristallen der Ausgangsverb. ab. Bromeis. — 2. Langsames Erkalten der h. Lsg. von 20 g β) in 125 ccm Mutterlauge. Chilesotti (II, 291). — Goldgelbe rhombische Nadeln. Rektanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden. Einspringende Winkel am Ende deuten auf Zwillingsbildung. Bromeis. W. zers. Chilesotti (II, 288).

			Bromeis.
2PbO	446	82.60	82.46
2N	28	5.18	4.91
3O	48	8.89	8.93
H_2O	18	3.33	3.70
$2PbO,N_2O_3,H_2O$	540	100.00	100.00

	Berechnet	Chilesotti. Gefunden	
Pb	76.65	76.70	76.26
NO_2	17.06	18.68	17.12

β) *Mit* $1^1/_2$ *oder 2 Mol.* H_2O. *Bzw.* $Pb(OH)_2$, $Pb(NO_2)_2$, 0.5 *oder* H_2O. — Aus der sd. 30 %ig. Lsg. von $3KNO_2,2Pb(NO_2)_2,H_2O$ durch Zusatz von frisch gefälltem gewaschenen $3PbO,H_2O$ in wenig W. unter fortwährendem Umrühren, bis ein bleibender Nd. auftritt, beim Erkalten der schnell ab-

gesaugten Lsg. Waschen mit wenig W.; Trocknen zwischen Papier oder auf poröser Platte. Verunreinigt durch etwas KNO_2, ein Doppelnitrit oder $Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$. — Blaßgelbe perlmutterglänzende Kristalle. W. zers., zunächst zu $3PbO,N_2O_3,H_2O$ [c)], das bei 25° (30°) mit der Verb. e, β) im Gleichgewicht ist bei etwa 60 (75) Millimol NO_2'/l und 84 (105) Millimol Pb''/l. Die Lsg. ändert ihre Zus. erst, wenn sämtliches e, β) in c) übergeführt ist. Beim Fortschreiten der Hydrolyse (bei 30° etwa 10 Millimol NO_2'/l) entsteht vermutlich $4PbO,N_2O_3,H_2O$ [a)] als feste Phase. Chilesotti (II, 379). Ohne Zers. umkristallisierbar, wobei entweder β) oder α) erhalten wird, wenn man die kalt gesättigte Lsg. von den festen Prodd. der Hydrolyse befreit und in ihr frisches Salz bei höherer Temp. löst. Chilesotti (II, 289). Zur Reinigung von β) trägt man in die erhitzte Mutterlauge unter ständigem Rühren die Verb. in kleinen Anteilen ein, bis sie sich nicht mehr löst, filtriert schnell vom Rückstand, läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet zwischen Papier. Chilesotti (II, 291).

	Berechnet für das Salz mit 1½ Mol. H_2O	2 Mol. H_2O	Chilesotti. Gefunden				
Pb	75.39	74.17	74.17 74.05	75.04	74.87	74.54	74.69
NO_2	16.77	16.51	16.80	13.97 13.78	17.33 17.43	16.80 16.83	16.78

		Chilesotti. Gefunden		
Umkrist. Salz	Pb	74.83	74.42	74.42
	NO_2	16.34	16.21	16.44

C. *Bleinitritnitrate. Basisch.* *Untersalpetersaure Bleioxyde.* — Vielleicht liegen isomorphe Mischungen bis auf die Stammformen $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ und $2PbO,2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ vor. Peters (I, 54; II, 152). — a), b) und c) haben fast dieselbe Zus. Vgl. Gerhardt (*Laurent et Gerhardt, C. R.* **6**, 166). — Eine wirkliche Verb. ist wohl nur $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. Chilesotti (II, 474). — Die bleiärmern Salze entstehen [vgl. a. unter B. und S. 255, 254] durch Einw. von Pb oder von KNO_2 auf $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und gehen durch Kochen mit PbO oder mit KNO_2 in stärker basische Verbb. über. Peters (I, 14, 30, 36; II, 126, 136, 141). — Im folgenden sind die Verbb. nach fallender Basizität angeordnet, von $PbO:(N_2O_3+N_2O_5)=3\frac{1}{2}:1$ bis 2 : 1 Mol., die mit gleicher Basizität nach abnehmendem Verhältnis $N_2O_3:N_2O_5$.

a) $7PbO,N_2O_3,N_2O_5,3H_2O$. *Bzw.* $2PbO,3Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. — 1. Man kocht die Lsg. von $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ mit Pb, Bromeis, mit PbO. Peligot. — 2. Man kocht 2 Mol. $Pb(NO_3)_2$ mit 3 At. Pb und sehr viel W. und läßt das gelbe Filtrat erkalten. Stets NO-Entw. Bei mehr als 2 At. Pb und längerem Kochen erhält man eine farblose Lsg. von $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ und bei kürzerem Kochen eine blaßgelbe, die beim Erkalten a) im Gemenge mit $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2),Pb(NO_3)_2$ anschießen läßt. Letzteres wird durch sd. W. entfernt. Peligot. — Berzelius erhielt bei längerem Kochen von 1 T. $Pb(NO_3)_2$ mit 1½ T. Bleiblech und 50 T. W. bald Kristalle des blaßroten $2PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2$ [S. 257], bald ziegelfarbige Nadeln. Diese bilden sich zuweilen und bestehen nach Peligot aus einem Gemenge jenes Salzes und von a), das sich schwierig durch sd. W. trennen läßt, aber durch Kochen mit Pb sich völlig in a) verwandelt. — Pomeranzengelbe rhombische Säulen. Kombinationen eines Prismas, Domas und eines diesem entsprechenden vertikalen Pinakoids. Bromeis (*Ann.* 72, (1849) 45). — Verliert das H_2O [des OH] über 100°. L. in konz. Essigsäure; wenn man diese allmählich hinzufügt, damit keine Erhitzung eintritt, ohne Entw. eines Gases. Die gelbe Lsg. von 100 T. Salz löst 27 T. (ber. 26.57) PbO_2 unter Entfärbung und B. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ auf. $Ba(OH)_2$-Lsg. zers. in $Ba(NO_3)_2$ und $Ba(NO_2)_2$. Peligot.

			PELIGOT.	BROMEIS.
7PbO	1561	86.78	86.66	86.42
4N	56	3.11	3.17	3.18
8O	128	7.11		7.40
$3H_2O$	54	3.00	3.03	3.00
$7PbO,N_2O_3,N_2O_5,3H_2O$	1799	100.00		100.00

b) $14PbO,3N_2O_3,N_2O_5,6H_2O$. *Bzw.* $4PbO,6Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. — Bildet sich wie a). — Orangerote, aber stärker glänzende und flächenreichere Kristalle. BROMEIS.

			BROMEIS.
14PbO	3122	87.55	87.70
8N	112	3.14	3.20
14O	224	6.28	6.18
$6H_2O$	108	3.03	2.92
$14PbO,3N_2O_3,N_2O_5,6H_2O$	3566	100.00	100.00

c) $14PbO,N_2O_3,3N_2O_5,6H_2O$. *Bzw.* $4PbO,6Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2$. — Durch mehrtägiges Kochen von $Pb(NO_3)_2$ mit viel überschüssigem Pb scheiden sich auf Kristallen des grünen $3PbO,N_2O_3$ [S. 241] hell ziegelrote harte dieser Verb. ab, die mechanisch getrennt werden. — Rhombische Prismen von {110} mit etwa 57°, kombiniert mit {011} von etwa 117°; spaltbar nach {001} und wenig nach {110}. BROMEIS. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 125).

			BROMEIS.
14PbO	3122	86.01	86.02
8N	112	3.08	3.07
18O	288	7.93	7.82
$6H_2O$	108	2.98	3.99
$14PbO,N_2O_3,3N_2O_5,6H_2O$	3630	100.00	100.00

d) $10PbO,2N_2O_3,N_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $4PbO,3Pb(OH)_2,2Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,H_2O$. — 1. Durch $8^1/_2$ stündiges Kochen der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l W. mit 54.7 g Pb (4 Mol. $Pb(NO_3)_2$: 7 At. Pb). In den ersten 2 Stdn. ist die Fl. dunkelgelb, wird dann heller und schmutzig, trübt sich nach 3 Stdn., wobei sich die größte Menge des Pb gel. hat, und wird schließlich allmählich hellgelb. Das Filtrat wird beim Abkühlen schnell sehr trübe. PETERS (I, 24; II, 132). — 2. Eine Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. wird mit 23.4 g Pb bis zu dessen vollständigem Verschwinden $7^1/_2$ Stdn. gekocht [vgl. $2PbO,2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ unter f) Darst. 1.], mit $^1/_4$ l ausgekochtem W. und mit 16.84 g PbO versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln noch 4 Stdn. gekocht. Man filtriert von vielem gelbrötlichem Rückstand (20 g) ab und läßt das gelbe Filtrat erkalten. Ausbeute gering. Mutterlauge gelb. PETERS (I, 31; II, 137). — Nach (1) orangefarbene schwach glänzende tafelförmige undurchsichtige, nach (2) rötlichgelbe Kriställchen. PETERS (I, 24, 31, 53; II, 132, 137, 154).

						PETERS.			
		nach		(1)		Mittel		(2)	Mittel
PbO	87.03	86.89	86.99	87.07		86.98	86.82	86.88	86.85
N_2O_3	5.94	6.30	6.31	6.14	6.44	6.30	5.90	5.95	5.93
N_2O_5	4.22	4.66	4.39			4.53	4.23	4.00	4.12
H_2O (des OH)	2.10	2.02	2.02			2.02	2.08		2.08
H_2O (Krist.)	0.70								
$10PbO,2N_2O_3,N_2O_5,4H_2O$	100.00								
N	3.29	3.54	3.47			3.51	3.22	3.30	3.26

e) $16PbO,3N_2O_3,2N_2O_5,5H_2O$. *Bzw.* $6PbO,5Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2,2Pb(NO_3)_2$. — Durch $6^1/_2$ stündiges Kochen der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 2 l W. mit 62.5 g Pb (1 Mol.: 2 At., nötig nur $1^1/_2$ bis $1^3/_4$). Die Fl. wird bald ziem-

lich trübe und allmählich hellgelb. Das meiste Pb ist schon nach 2 Stdn. gel. Das Gemenge von mkr. rotbraunen Kristallen (Tafeln?) und weißen Blättchen wird mit so viel sd. W. behandelt, daß ein Teil noch ungel. bleibt und das ziemlich farblose Filtrat erkalten gelassen. — Orangefarbene nadelförmige Kristalle, die schnell zu einem feinen Pulver aus fast undurchsichtigen Körnern zerfallen. PETERS (I, 23, 53; II, 131, 154).

		PETERS.			
					Mittel
PbO	86.97	86.71	86.83	86.65	86.78
N_2O_3	5.57	6.02	5.95	5.96	5.98
N_2O_5	5.27	5.23	5.19		5.21
H_2O (als OH)	2.19	2.12	2.07	2.11	2.10
$16PbO,3N_2O_3,2N_2O_5,5H_2O$	100.00	100.08	100.04		100.02
N	3.42	3.57	3.56		3.57

f) $6PbO,N_2O_3,N_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $2PbO,2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. — 1. Durch 4stündiges Kochen von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l W. mit 46.9 g Pb. Die Fl. bleibt in den ersten $1^1/_4$ Stdn. rein dunkelgelb, wird dann schmutzig- (nach $1^1/_2$ Stdn. ist die größte Menge des Pb gel.) und allmählich heller gelb. Bei einer andern Darst., bei der weniger häufig umgeschüttelt wurde, war die Lsg. noch nach $3^1/_2$ Stdn. gelb und klar und verschwand das Pb vollständig erst nach 7 Stdn. Hierbei schieden sich zwei grüngelbe Kriställchen ab, die entfernt wurden. PETERS (I, 21; II, 130). — 2. Die Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. wird bis zum vollständigen Lösen von 19.5 g Pb 4 Stdn. lang (vgl. Darst. von $3Pb(OH)_2,2Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ [S. 265]) und dann nach Zusatz von 16.84 g PbO noch 6 Stdn. gekocht. Es wurden etwa 5 g PbO verbraucht. Mutterlauge schwach gelb. PETERS (I, 30; II, 136). — Orangefarbige glänzende Kriställchen. PETERS. Nach MÜLLER rhombische Schüppchen, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, P; Auslöschung parallel Kante $\infty\bar{P}\infty:\infty\breve{P}\infty$; $a = 106^0$ bis 107^0. PETERS (I, 53; II, 154).

				PETERS.				
	nach		(1)		Mittel		(2)	Mittel
PbO	85.86	85.69	85.63	85.87	85.73	85.49	85.46	85.48
N_2O_3	4.89	5.52	5.56	5.44	5.51	5.09	5.10	5.10
N_2O_5	6.94	6.08	6.23	6.23	6.18	6.35	6.04	6.20
$H_2O(OH\text{-})$	2.31	2.28	2.27		2.28	2.36		2.36
$6PbO,N_2O_3,N_2O_5,2H_2O$	100.00	99.57	99.69		99.70	99.19		99.14
N	3.61	3.62	3.67	3.63	3.64	3.53	3.45	3.49

Im Original ist nach (2) 100,21 bzw. 100.00 addiert. Obige Zahlen sind nach den Analysenangaben für N_2O_3 zu hoch (richtig 4.77, 4.64, Mittel 4.70), demnach die für N_2O_5 zu niedrig (richtig z. B. 7.33 statt 6.35). Danach würde die erste Summe nach (2) statt auf 99.19 auf 99.97 kommen. — Der etwas zu hohe N_2O_3-Gehalt nach (1) erklärt sich vielleicht durch Anhaften von etwas $4Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$ enthaltender Mutterlauge. PETERS.

g) $9PbO,N_2O_3,2N_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $2PbO,4Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,2Pb(NO_3)_2$. — Durch 7stündiges Kochen von 25 g $Pb(NO_3)_2$ und 15.3 g KNO_3 in $1^1/_2$ l W. mit 31.3 g Pb. Die Fl. färbt sich schon in der ersten Stde. stark gelb, wird nach etwa $2^1/_2$ Stdn. augenscheinlich heller, hat nach etwa 3 Stdn. das meiste Pb gelöst und läßt nach 7 Stdn. 4 g zurück, sodaß auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ 2 Mol. KNO_3 und $1^3/_4$ At. Pb verbraucht werden. Filtrat sehr hellgelb. — 2. Man ersetzt KNO_3 durch $NaNO_3$. Auch mit $Ba(NO_3)_2$ scheint dieselbe Verb. zu entstehen. — Dunkelgelbe wenig glänzende und wenig durchsichtige Tafeln. Nach MÜLLER rhombisch, ∞P und ein ziemlich steiles Brachydoma. PETERS (I, 28, 53; II, 135, 154).

			PETERS.		
	nach	(1)		(2)	
			Mittel		
PbO	84.63	84.57	84.64	84.61	84.70	85.01
N_2O_3	3.21	3.12	3.15	3.14	3.33	
N_2O_5	9.12	8.62	8.50	8.56		
$H_2O(OH\text{-})$	3.04	3.18	3.16	3.17		
$9PbO,N_2O_3,2N_2O_5,4H_2O$	100.00	99.98 [?]	99.94 [?]	99.97 [?]		
N	3.55	3.40	3.36	3.38		

h) $23PbO,6N_2O_3,3N_2O_5,12H_2O$. *Bzw.* $6PbO,8Pb(OH)_2,6Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,4H_2O$. — Durch $7^1/_2$stündiges Kochen von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W., Zusatz von 50 ccm KNO_2-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3), sodaß $Pb(NO_3)_2 : KNO_2 : Pb = 2:2:3$, weiteres halbstündiges Kochen mit dem niedergefallenen wl. Teil, Filtrieren und Stehenlassen des gelben etwas trüben Filtrats. Mutterlauge farblos. Ausbeute ziemlich klein. — Gelbliche glänzende Kriställchen. PETERS (I, 41; II, 144).

		PETERS.			
					Mittel
PbO	83.72	83.65	83.85		83.75
N_2O_3	7.45	7.44	7.39	7.36	7.40
N_2O_5	5.30	5.43	5.39		5.41
$H_2O(OH-)$	2.35	2.27	2.28		2.28
H_2O (Krist.)	1.18				
$23PbO,6N_2O_3,3N_2O_5,8+4H_2O$	100.00				
N	4.13	4.13	4.16		4.15

i) $10PbO,3N_2O_3,N_2O_5,16H_2O$(?). *Bzw.* $6Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,10H_2O$. — Man kocht die Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 2 l W. $4^1/_2$ Std. mit 39.1 g Pb (4 Mol.: 5 At.), dampft im Kolben auf $1^3/_4$ l ein, läßt erkalten und 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen und dampft die von den schwefelgelben stark glänzenden Tafeln (u. Mk. Gemenge von $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,2H_2O$ mit dickern und viel weniger durchsichtigen Kristallen) abgegossene schwach gelbliche Mutterlauge auf etwa die Hälfte ein. Ausbeute klein. — Orangegelbe glänzende Einzelkriställchen. PETERS (I, 19; II, 128). Kristallform nach MÜLLER wie bei f). PETERS (I, 53; II, 154). — Gef. 78.26 % PbO, 8.37 N_2O_3, 3.77 N_2O_5, 2.86 $H_2O(OH-)$, 4.07 N (ber. 78.12, 8.00, 3.79, 3.78, 3.94). Trotz der bedeutenden Abweichung im H_2O-Gehalt stimmt die Formel am besten auf die übrigen Analysenergebnisse. PETERS (I, 19; II, 128).

k) $20PbO,6N_2O_3,3N_2O_5,17H_2O$. *Bzw.* $11Pb(OH)_2,6Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,6H_2O$. — Man kocht 6 Stdn. die Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. mit 15.6 g Pb, setzt 50 ccm KNO_2-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) zu ($Pb(NO_3)_2 : KNO_2 : Pb = 1:1:1$), kocht mit dem Nd. 30 Min., filtriert von einem geringen Rest ab und läßt das gelbe Filtrat erkalten. Ausbeute nach 12 Stdn. groß. Mutterlauge schwach gelb. — Pomeranzengelbe stark glänzende Blättchen. PETERS (I, 37; II, 141).

		PETERS.			
					Mittel
PbO	80.40	80.14	80.41	80.15	80.23
N_2O_3	8.23	8.21	8.13		8.17
N_2O_5	5.85	5.85	5.85		5.85
$H_2O(OH-)$	3.57	3.30	3.22		3.26
H_2O (Krist.)	1.95				
$20PbO,6N_2O_3,3N_2O_5,11+6H_2O$	100.00				

l) $12PbO,5N_2O_3,N_2O_5,xH_2O$. *α) Mit 6 Mol. H_2O.* [Ueber $CaCl_2$ oder H_2SO_4 getrocknet.] *Bzw.* $6Pb(OH)_2,5Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. — Durch Erhitzen der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ mit 54.7 g Pb (1 Mol.: $1^3/_4$ At.). — Gef. (Mittel aus 2 Darstt.) 81.82 % PbO, 11.43 N_2O_3, 4.00 N_2O_5, 3.18 H_2O, Summe 100.43 (ber. 81.79, 11.61, 3.30, 3.30). VON LORENZ (1151).

β) Mit 10 Mol. H_2O. [An der Luft getrocknet.] *Bzw.* $6Pb(OH)_2,5Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,4H_2O$. — Man kocht die Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. mit 15.6 g Pb, setzt so viel KNO_2 hinzu, daß ungefähr $Pb(NO_3)_2 : KNO_2 : Pb = 1:3:1$ wird, kocht mit dem Nd. noch 30 Min., filtriert, läßt kristallisieren und entfernt die auf der Oberfläche sich bildenden einzelnen gelbgrünlichen

Kristalle. Die schwach gelbgrünliche Mutterlauge gibt bei weiterm Konz. rein gelbe Kristalle. — Gelbe glänzende Prismen, z. T. breiter; nach Müller rhombische Kristalle von vorherrschend prismatischem Habitus. Peters (I, 39; II, 143).

		Peters.			
					Mittel
PbO	80.00	80.47	80.40	80.37	80.41
N_2O_3	11.38	10.82	10.79	11.37	10.99
N_2O_5	3.23	3.27	3.23		3.25
H_2O(OH-)	3.23	3.10	3.17		3.14
H_2O (Krist.-)	2.16				
$12PbO,5N_2O_3,N_2O_5,6+4H_2O$	100.00				
N	5.04	4.83	4.84		4.84

Die Uebereinstimmung zwischen dem gef. und dem ber. Hydroxyl-H_2O ist nicht so gut für die auf die andern Bestandteile besser passende Formel $13Pb(OH)_2,10Pb(NO_2)_2,2Pb(NO_3)_2,8H_2O$, die verlangt: 80.44% PbO, 10.98 N_2O_3, 3.12 N_2O_5, 3.38 + 2.08 H_2O. Peters.

m) $10PbO,4N_2O_3,N_2O_5,5H_2O$. *Bzw.* $5Pb(OH)_2,4Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$. — 1. Durch Kochen gleicher Geww. $Pb(NO_3)_2$ in wss. Lsg. und Blei. Von Lorenz (1151). — 2. Aus der schwach gelben Mutterlauge von d) durch Eindampfen auf $^1/_3$, wobei sie sich stärker gelb färbt. Von dem gleichzeitig ausgeschiedenen gelbgrünen $4PbO,3Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2$ [S. 258] mechanisch zu trennen. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Eindampfen auf 100 ccm einen gelben Anschuß. Peters (I, 25; II, 133, 154). — Dunkel honiggelbe lange dünne Tafeln. Von Lorenz. Goldgelbe glasglänzende tafelförmige rhombische Kristalle von etwa 1 cm Länge. Peters.

	Berechnet von Peters.	Von Lorenz.	Peters.		Mittel
PbO	81.60	81.95	81.73		81.73
N_2O_3	11.14	11.17	10.55	10.64	10.60
N_2O_5	3.96	3.79	3.96	4.00	3.98
H_2O(OH-)	3.30	3.26	3.46	3.32	3.39
$10PbO,4N_2O_3,N_2O_5,5H_2O$	100.00	100.17	99.70		99.70
N	5.14		4.92	4.97	4.95

n) $8PbO,3N_2O_3,N_2O_5,4+xH_2O$. *Bzw.* $4Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,xH_2O$. α) *Kristallwasserfrei.* — 1. Aus der gelblichen Mutterlauge von f) [S. 262] nach dem Eindampfen auf die Hälfte, wobei sie anscheinend allmählich viel stärker gelb wird. — 2. Nochmaliges Einengen der Mutterlauge liefert dieselbe Verb. — Nach (1) zitronengelbe stark glänzende Prismen, teilweise breit (tafelförmig), nach (2) mehrfach um einen gemeinsamen Mittelpunkt angeordnet. Peters (I, 22; II, 131).

		Peters.			
		nach (1)		(2)	Mittel
PbO	81.37	80.64	80.36	80.58	80.53
N_2O_3	10.41	10.51			10.51
N_2O_5	4.93	5.73			5.73
H_2O(OH-)	3.29	2.93			2.93
$8PbO,3N_2O_3,N_2O_5,4H_2O$	100.00	99.81			99.70

β) *Mit $^2/_3$ Mol. Kristallwasser.* [Ueber $CaCl_2$ oder H_2SO_4 getrocknet.] — Aus der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ durch 46.9 g Pb (1 Mol.: $1^1/_2$ At.). — Gelbe gestreckte dünne Tafeln. — Gef. (Mittel aus 2 Darstt.) 81.09% Pb, 10.51 N_2O_3, 4.58 N_2O_5, 3.61 H_2O, Summe 99.79, 5.06 N (ber. 80.94, 10.35, 4.90, 3.81, 5.08). Von Lorenz (1150).

γ) *Mit 2 Mol. Kristallwasser.* [An der Luft getrocknet.] — Man kocht 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. 5 Stdn. wie zur Darst. von $2Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,2H_2O$

[S. 267], setzt $^1/_2$ l ausgekochte sd. Lsg. von so viel KNO_2 zu, daß $Pb(NO_3)_2 : KNO_2 : Pb$ = etwa 1 : 2 : 1 wird, gießt das Gemenge von Fl. und Nd. in $^1/_2$ l ausgekochtes sd. W., kocht auf, läßt absetzen, filtriert und läßt erkalten. Rückstand weiß. Mutterlauge mit schwach gelbem Schimmer. — Gelbe rhombische Kristalle mit vorherrschend prismatischem Habitus, die sich meist der Länge und Breite nach übereinander schichten. PETERS (I, 38, 53; II, 142, 154).

		PETERS.			Mittel
PbO	80.05	80.03	80.08		80.06
N_2O_3	10.25	10.09	10.12	10.10	10.10
N_2O_5	4.85	5.04			5.04
H_2O(OH-)	3.23	3.06	3.13		3.10
H_2O (Krist.-)	1.62				
$8PbO,3N_2O_3,N_2O_5,4+2H_2O$	100.00				
N	5.04				

o) $6PbO,2N_2O_3,N_2O_5,3+xH_2O$. *Bzw.* $3Pb(OH)_2,2Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2,xH_2O$. *α) Kristallwasserfrei.* — Wie i), aber aus der Mutterlauge von den beim langsamen Abkühlen der ursprünglichen Lsg. in Watte anschießenden zitronengelben stark glänzenden Tafeln. Ausbeute klein. — Orangegelbe glänzende, schuppig zusammengewachsene rhombische Kriställchen; nach MÜLLER a = 100°. — Gef. 9.43% N_2O_3, 7.35 N_2O_5, 5.39 N (ber. 9.21, 6.54, 5.10). PETERS (I, 19, 53; II, 129, 153).

β) Mit 2 Mol. Kristallwasser. — Aus 50 g $Pb(NO_3)_2$ und 42 g Pb. — Gelbe sechsseitige Tafeln. — Gef. (Mittel) 80.29% PbO, 9.08 N_2O_3, 6.26 N_2O_5, 3.82 H_2O, Summe 99.45, 4.97 N (ber. 80.41, 9.14, 6.48, 3.97, 5.05). VON LORENZ.

p) $16PbO,5N_2O_3,3N_2O_5,10H_2O$. *Bzw.* $8Pb(OH)_2,5Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,2H_2O$. — Aus 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ und $1^1/_4$ At. Pb. — Gef. (Mittel aus nicht umkrist. und aus umkrist.) 79.98% PbO, 8.66 N_2O_3, 7.44 N_2O_5, 4.04 H_2O, Summe 100.12, 5.12 N (ber. 80.14, 8.54, 7.28, 4.04, 5.04). VON LORENZ.

q) $10PbO,3N_2O_3,2N_2O_5,7H_2O$. — Wie t, α), aber bei höherer Temp. BROMEIS.

r) $14PbO,4N_2O_3,3N_2O_5,12H_2O$. *Bzw.* $7Pb(OH)_2,4Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,5H_2O$. — Man versetzt in der Siedhitze die Lsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. mit 150 ccm KNO_2-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) (1 : 3 Mol.), kocht $^3/_4$ Stdn. und dampft auf $^1/_2$ l ein, wobei sich der Nd. stark vermindert, filtriert vom Rest ab und läßt erkalten. — Rhombische Täfelchen. PETERS (I, 36, 53; II, 140, 153).

		PETERS.		Mittel
PbO	78.70	78.83		78.83
N_2O_3	7.67	7.74	7.62	7.68
N_2O_5	8.18	8.16	8.20	8.18
H_2O(OH-)	3.18			3.20
H_2O (Krist.-)	2.27			
$14PbO,4N_2O_3,3N_2O_5,7+5H_2O$	100.00			
N	4.96	4.98	4.99	4.99

s) $26PbO,7N_2O_3,6N_2O_5,21H_2O$. *Bzw.* $13Pb(OH)_2,7Pb(NO_2)_2,6Pb(NO_3)_2,8H_2O$. — Durch 7stündige Einw. von 31.27 g Pb auf 50 g $Pb(NO_3)_2$ in Lsg. zwischen 60° und 70° oder bei 100°. — Im äußeren Ansehen nicht von t, β) zu unterscheiden. — Gef. (Mittel aus 5 Darstt.) 78.82% PbO, 7.27 N_2O_3, 8.37 N_2O_3, 5.15 H_2O, Summe 99.61 (ber. 78.82, 7.23, 8.81, 5.14). VON LORENZ (1148).

t) $4PbO.N_2O_3,N_2O_5$. 2 + xH_2O. *Bzw.* $2Pb(OH)_2.Pb(NO_2)_2,Pb(NO_3)_2$, $xH_2O[Pb_2(OH)_2(NO_2)(NO_3),x/_2H_2O]$. α) *Kristallwasserfrei.* — Zuerst von PROUST erhalten und als salpetersaures Bleisuboxyd betrachtet; von BERZELIUS als halb-salpetrigsaures Bleioxyd. — 1. Man erhitzt 1 Mol. wss. $Pb(NO_3)_2$ mit etwas über 1 At., BERZELIUS; mit 1 At. Bleiblech, PELIGOT, einige Stunden zwischen 70° und 75° und läßt die gelbe Fl. erkalten. Die Einw. beginnt [s. a. S. 254/5] zwischen 50° und 55°, erfolgt aber zwischen 70° und 75° schneller. Im Anfange des Erhitzens setzen sich auch Kristalle von basischem Bleinitrat ab. BERZELIUS. Ueber 80° zers. sich wieder ein Teil des Salzes unter Entw. von NO. Die Temp. ist möglichst niedrig zu halten, sonst bilden sich leicht stärker basische Verbb. BROMEIS. Auch bei gelindem Kochen entsteht die Verb., aber mit 2 Mol. Kristall-H_2O [s. β)]. PETERS. Aus 100 g $Pb(NO_3)_2$ und 78 g Pb (4 Mol. : 5 At.) erhält man bei 78° nach völligem Lösen des Pb nur t, α), nicht mit ziegelrotem $14PbO,N_2O_3,3N_2O_5$, $6H_2O$ gemengt, BERZELIUS; zusammen mit $7PbO,N_2O_3,N_2O_5,3H_2O$, PELIGOT; bei gelindem Kochen ein Gemenge, dessen einer Bestandteil $4PbO,N_2O_3,N_2O_5,4H_2O$ ist. PETERS. — 2. Leitet man die aus rauchender HNO_3 beim Erhitzen aufsteigenden Dämpfe durch in W. verteiltes PbO, so wird es weiß und löst sich dann völlig zu einer dunkelgelben Fl., die beim Abdampfen viel seideglänzende Schuppen von Bleinitrit [oder vielmehr basischem Bleinitritnitrat?] neben wenig Bleinitrat liefert. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 179).

Gelbe glänzende Blätter und lange platte Nadeln. BERZELIUS. Rektanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden. BROMEIS. Zeigen 2 Axen doppelter Strahlenbrechung. HERSCHEL. Bläut roten Lackmus, BERZELIUS; schmeckt schwach süß und schrumpfend. CHEVREUL. — Verliert sein [OH-]H_2O erst über 100°, PELIGOT; gibt schon bei 100° etwas Säure ab und wird bei stärkerem Erhitzen teigig und dunkler. CHEVREUL. Entwickelt beim Erhitzen, ohne zu schm., wss. Säuredämpfe und rote Gase. Fängt an bei 85° sich zu zers. Schm. bei höherer Temp. in seinem H_2O [?] unter Aufblähen; behält aber seine Form bei, wenn man den H_2O-Gehalt sehr langsam durch allmählich gesteigerte Hitze entzieht, sogar, wenn es schließlich weiß und in der Glühhitze beständig geworden ist. CHEVREUL. — L. in 80 T. W. von 23°, CHEVREUL, in 85 T. von gewöhnlicher Temp., BROMEIS, in 10.6 sd.; die gelbe Lsg. wird durch CO_2 getrübt. CHEVREUL. Das trockne Salz bleibt beim Kochen mit W. unverändert, zers. sich langsam bei Ggw. von Blei. BROMEIS. — Erwärmte stärkere Säuren entwickeln rote Dämpfe. BERZELIUS; CHEVREUL. L. in k. konz. Essigsäure, die zum Vermeiden von Erhitzung allmählich zugefügt wird, ohne Zers. mit gelber Farbe. Die Lsg. von 100 T. Salz in Essigsäure löst 44 T. PbO_2 (ber. für 1 Mol. t, α) 42.99) unter B. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Wss. $Ba(OH)_2$ liefert $Ba(NO_2)_2$ und $Ba(NO_3)_2$, PÉLIGOT; $AgNO_3$ sogleich einen Nd. von $AgNO_2$. GERHARDT. — Die Lsg. in 4 Mol. Essigsäure enthält 2 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 1 Mol. $Pb(NO_2)_2$ und 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$, die beiden letztern zum größten Teil frei. (NO_2')-haltige komplexe Ionen sind nicht vorhanden. In geringer Menge bildet sich wohl ein komplexes Salz mit Ionen wie $(NO_3)''(NO_4)''''$ oder $(N_2O_5)''$ oder $(N_4O_9)''$ o. dgl. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 475).

			PELIGOT.	BERZELIUS.	BROMEIS.
4PbO	892	80.23	79.90	80.0	79.80
4N	56	5.04	5.00	5.0	4.93
8O	128	11.50			11.12
$2H_2O$	36	3.23	3.33		4.15
$4PbO,N_2O_3,N_2O_5,2H_2O$	1112	100.00			100.00

β) *Mit 1¹/₃ Mol. Kristallwasser.* [Ueber $CaCl_2$ oder H_2SO_4 getrocknet.] — Durch etwa 6stündige Einw. von 31.27 g Pb auf 50 g $Pb(NO_3)_2$ zwischen 60° und 70° oder bei 100°. Das Verhältnis von 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ zu 1 At. Pb muß streng inne gehalten werden. [S. aber unter α) und γ), sowie w, α).] Umkristallisieren aus W. von 70° bis 80°, weil bei Benutzung von sd. die erkaltende Lsg. sich durch plötzliche Ausscheidung von $Pb(OH)_2$ trübt. —

Zitronengelbe sechsseitige Tafeln. — Gef. (Mittel aus 2 Darstt.) 78.69% PbO, 6.81 N_2O_3, 9.55 N_2O_5, 5.33 H_2O, Summe 100.38 (ber. 78.52, 6.70, 9.50, 5.28). VON LORENZ (1147).

γ) *Mit 2 Mol. Kristallwasser.* [An der Luft getrocknet.] — Man kocht $2^1/_2$ Stdn. lang gelinde die Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l W. — 1. mit 27.4 g Pb (8 Mol.:7 At.), — 2. mit 31.3 g Pb (1 Mol.:1 At.]. Nach (1) wird die Fl. fast sofort nach dem Eintragen des Pb gelblich und trübt sich nur zum Schluß ein wenig. Die Kristallisation beginnt in beiden Fällen nach etwa 1 Stde. PETERS (I, 17, 18; II, 127, 128). — Man setzt in der Siedhitze 150 ccm KNO_2-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) zu der Lsg. von —3. 56.26, —4. 50 g, —5. 37.5 g $Pb(NO_3)_2$ in $^1/_2$ l W. (1 Mol. $Pb(NO_3)_2$: $1^1/_3$, $1^1/_2$, 2 Mol. KNO_2). Bei (3) und (4) verschwindet der zuerst entstehende Nd. nach einigem Kochen, bei (5) in 40 Min. bis auf eine geringe Trübung, von der nach dem Eindampfen auf $^1/_2$ l abfiltriert wird. PETERS (I, 33, 34, 35; II, 139, 140). — Nach (1) Tafeln, sehr ähnlich u), die sich zu ziemlich großen Schuppen übereinander lagern; nach (2) schwefelgelbe stark glänzende Kristallanhäufungen; nach (3) perlmutterglänzende Täfelchen von hellgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche; nach (4) und (5) hellgelbe perlmutterglänzende sammetartig anzufühlende Blättchen. PETERS (I, 17, 18, 33, 34, 35; II, 127, 128, 139, 140). Nach MÜLLER rhombisch, Formen wie bei u) oder hellgelbe perlmutterglänzende zarte Täfelchen mit a = 107°. PETERS (I, 53; II, 153).

		PETERS.								
		nach (1)				Mittel		(2)		Mittel
PbO	77.68	77.62	77.72			77.67	77.90	77.90		77.90
N_2O_3	6.63	6.67	6.59			6.63	6.97	6.91	7.00	6.96
N_2O_5	9.42	9.39	9.39			9.39	9.50	9.54		9.52
H_2O(OH-)	3.14	2.85	3.00	2.92	2.96	2.92	2.87	2.89	2.71 2.93	2.85
H_2O (Krist.-)	3.13									
$4PbO,N_2O_3,N_2O_5,2+2H_2O$	100.00									
N	4.89	4.90	4.87			4.89	5.02	5,05		5.04

	PETERS. Gefunden						
nach	(3)		(4)	Mittel		(5)	Mittel
PbO	77.53	77.71	77.67	77.69	77.71		77.71
N_2O_3	6.64	6.62	6.48	6.55	6.82	6.88	6.85
N_2O_5					9.20	9.12	9.16
H_2O(OH-)		3.29	3.09	3.19	3.11		3.11
N		4.89	4.90	4.90	4.93	4.89	4.91

δ) *In Lösung.* — [Außer bei den andern Darstt. unter α) bis γ).] — Beim Stehen von Pb mit $Cu(NO_3)_2$-Lsg. (1 Mol. in 60 oder 4 l W.) oder $AgNO_3$-Lsg. (1 Mol. in 20 l W.). J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [4] 15, (1896) 211). [S. a. Nachtrag zu S. 91 und bei $Pb(NO_3)_2$, S. 254].

u) $10PbO,2N_2O_3,3N_2O_5,9H_2O$. *Bzw.* $5Pb(OH)_2,2Pb(NO_2)_2,3Pb(NO_3)_2,4H_2O$. — Durch $2^1/_4$ stündiges Erhitzen der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l W. mit 23.5 g Pb (4 Mol.:3 At.). — Schwefelgelbe weniger stark als v) glänzende tafelförmige rhombische Kriställchen. Nach MÜLLER $\alpha P\infty$, ∞P, P; Auslöschung parallel Kante $\infty P : \infty P\infty$; a = 106°. PETERS (I, 16, 53; II, 127, 153).

		PETERS.		
	Berechnet	Gefunden		Mittel
PbO	77.74	77.77		77.77
N_2O_3	5.30	5.32	5.17	5.25
N_2O_5	11.31	11.58	11.58	11.58
N	4.90	4.97	4.92	4.95

v) $16PbO,3N_2O_3,5N_2O_5,14H_2O$. *Bzw.* $8Pb(OH)_2,3Pb(NO_2)_2,5Pb(NO_3)_2,6H_2O$. — Durch 6½ stündiges Erhitzen der Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 1½ l W. mit 19.6 g Pb (8 Mol.:5 At.). Die Fl. wird erst nach ¾ Stdn. einigermaßen deutlich gelb. — Schwefelgelbe perlmutterglänzende dünne rhombische Tafeln und schuppige Anhäufungen; nach MÜLLER a = 106°. PETERS (I, 14, 53; II, 126, 153).

					Mittel
PO	77.75	77.94	78.14	78.10	78.06
N_2O_3	4.98	5.04	5.07	5.01	5.04
N_2O_5	11.78	11.62	11.62		11.62
H_2O(OH-)	3.14	3.04	3.11		3.08
H_2O(Krist.-)	2.35				
$16PbO,3N_2O_3,5N_2O_5,8+6H_2O$	100.00				
N	4.90	4.88	4.88		4.88

w) $6PbO,N_2O_3,2N_2O_5,3+xH_2O$. *Bzw.* $3Pb(OH)_2,Pb(NO_2)_2,2Pb(NO_3)_2,xH_2O$. α) *Mit* ⅔ *Mol. Kristallwasser.* [Ueber $CaCl_2$ oder H_2SO_4 getrocknet.] — Durch Einw. von 31.27 g Pb auf die Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ (1 Mol.: 1 At.) bei 60° bis 70° oder bei 100°. — Schwefelgelbe sehr zarte zerbrechliche schief rhombische Tafeln. Ihnen ist eine geringe Menge $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$ beigemengt, die durch Umkristallisieren nicht völlig entfernt werden kann. — Gef. (Mittel aus beiden Darstt.) 79.00% PbO, 3.98 N_2O_3, 13.54 N_2O_5, 3.69 H_2O, Summe 100.21, 4.98 N (ber. 78.90, 4.48, 12.73, 3.89, 4.95). Von LORENZ (1146).

β) *Mit 2 Mol. Kristallwasser.* [An der Luft getrocknet.] — Man läßt auf die Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 1½ l W. von 65° bis 70° 15.6 g Pb (2 Mol.:1 At.) 4½ Stdn. wirken und bis 35° erkalten. Bei weiterm Abkühlen entsteht ein Gemenge. Auch bei einstündigem Kochen von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in ¼ l W. mit 7.8 g Pb wird aus der schwach getrübten Lsg. ein Gemenge von vorwiegenden Rhomboedern und von Tafeln, deren Zahl über Nacht zunimmt, erhalten. Die bei 35° abgegossene Mutterlauge liefert $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$. — Hellgelbe stark perlmutterglänzende Schüppchen von meist sechseckigem Umriß; nach MÜLLER Auslöschung parallel einer Kante. PETERS (I, 14, 53; II, 125, 153).

	Berechnet	PETERS. Gefunden				Mittel
PbO	77.77	78.37	78.09			78.23
N_2O_3	4.43	4.92	4.63	4.66	4.96	4.79
N_2O_5	12.57	12.85	12.70			12.78
N	4.90	5.16	5.02			5.09

x) $4PbO,3N_2O_3,N_2O_5,4H_2O$ (?). — Die Formel nehmen GERHARDT und GOMÈS an. Ein Gemenge, PELIGOT; $Pb(NO_2)_2,H_2O$, BERZELIUS, NICKLÈS (*Compt. rend.* 27, (1848) 244), das mit $Pb(NO_3)_2$ zusammen kristallisieren kann. NICKLÈS. — Man fällt aus der Lsg. von $4PbO,N_2O_3,N_2O_5,2H_2O$ die Hälfte des Pb durch H_2SO_4, BERZELIUS, oder leitet in sie CO_2, solange sich Carbonat abscheidet, GOMÈS (*Compt. rend.* 34, (1852) 187), und verdunstet das gelbe Filtrat in der Leere. BERZELIUS. Es gibt zunächst weiße Nadeln und Schuppen, dann gelbe Oktaeder. CHEVREUL. — Zitronengelbe Oktaeder. BERZELIUS.

	Berechnet	GOMÈS.	BERZELIUS. Gefunden	NICKLÈS.
Pb	63.69	63.5		
N	8.62	8.4		
H_2O	5.54	5.10	5.7	5.85

D. *Bleinitrate. Basisch.* — Außer in den auf S. 243 erwähnten Verbb. ist in ihnen wohl Hydroxyl-H_2O anzunehmen. PETERS. — Beim Kochen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit beliebigen Mengen NH_3 entsteht immer f, α). ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 180 [I]).

a) *Stark basische von nicht angegebener Formel.* — Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. fällt $Ba(OH)_2$ in der Kälte ein [unreines!] weißes käsiges basisches Nitrat (gef. 84.4% Pb) [b) verlangt 84.89, PETERS], in der Hitze ein orangerotes (gef. 89.5% Pb). M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 397, 394). — Basisches Bleinitrat klärt Zuckerlsgg. F. HERLES (*Z. Ver. Zuckerind.* 1909, 782; *C.-B.* 1909, II, 1277).

b) $6PbO,N_2O_5,H_2O$. [*Bzw.* $4PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$ *oder auch* $5PbO,Pb(NO_3)_2,H_2O$.] — 1. Man fällt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch viel NH_3, D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 445), durch NH_3 und digeriert den gewaschenen Nd. 12 Stdn. damit. BERZELIUS. Vor der Verb. entstehen der Reihe nach $2PbO,N_2O_5,H_2O$ und $10PbO,3N_2O_5,5H_2O$. Die Mutterlauge braucht nicht entfernt zu werden. STRÖMHOLM. Schneller durch langsames Zutropfen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. aus einem Scheidetrichter zu der doppelten ber. Menge von k. wss. NH_3 unter gutem Schütteln. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 64). — 2. Man fällt die wss. Lsg. von e) oder f) mit NH_3. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, 387; *J. B.* 1866, 235). — 3. Einjähriges Digerieren von f, α) (erhalten durch Kochen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit PbO) mit überschüssigem konz. NH_3 unter zeitweisem Umschütteln im verschlossenen Kolben. ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1079 [II]). Aus $Pb(NO_3)_2$ ebenso nicht zu erhalten. [Siehe c).] ATHANASESCO (I, 181; II, 1078). — 4. Bildet sich zuerst beim Versetzen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit schwachem KOH-Ueberschuß. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1182; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 125). [S. a. S. 254.] — 5. Fällung durch $Ba(OH)_2$ s. unter a). — 6. Man schüttelt aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch etwas überschüssiges CO_2-freies wss. NaOH gefälltes und mit CO_2-freiem W. gewaschenes Bleihydroxyd nach dem Aufschwemmen in W. und Abgießen des Ueberschusses mit 0.05 n. $(NO_4)NO_3$, wäscht durch Dekantieren mit CO_2-freiem W., saugt in CO_2-freier Luft ab und trocknet, anfangs auf Thon gestrichen, über Natronkalk und H_2SO_4. Mit $(NH_4)NO_3$ nimmt die Fl. die ber. Alkaleszenz an, während 0.05 n. KOH nur 5% ergibt. STRÖMHOLM (444). — Weißes Pulver von schwach schrumpfendem Geschmack. BERZELIUS; LÖWE. Nach (3) kleine glänzende Kristalle, ATHANASESCO (II, 1079); (6) mkr. Kristallkörner. STRÖMHOLM. Gibt in mäßiger Hitze W. ab und wird gelb, kalt wieder weiß. Liefert beim Glühen gelbes pulvriges PbO. Fast unl. in Wasser. BERZELIUS; LÖWE. Bei 170° wasserfrei; verliert bei 200° wenig N_2O_5, bei 300° noch nicht 25% der vorhandenen Menge unter Annahme einer gelblichen Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet. GEUTHER. Bei 180° wasserfrei; bei 200° zers. Unl. in W., das nicht zers. Ll. in Säuren. ATHANASESCO (II, 1079). NaOH (1:10 bis 20 W.) führt beim Schütteln in gelbes (Unterschied vom wasserfreien $6PbO,N_2O_5$ [S. 243]) PbO über. GEUTHER.

			BERZELIUS.	GEUTHER.	LÖWE.	ATHANASESCO.		STRÖMHOLM.
		nach	(1)	(1)	(2)	(3)		(6)
6PbO	1338	91.39	90.80	90.9	91.05	90.31	90.35	91.26
N_2O_5	108	7.38	7.37			7.17		
H_2O	18	1.23	1.83	1.4		1.70		
$6PbO,N_2O_5,H_2O$	1464	100.00	100.00			99.20		

c) $4PbO,N_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $Pb(OH)_2,PbNO_3.O.PbNO_3,Pb(OH)_2$. — 1. [Von genau dieser Zusammensetzung?] Bei viertägigem Kochen von Bleinitratmannitid mit viel W. unter Ersatz des verdampfenden fällt ein weißer Körper, der (h. gewaschen und getrocknet) vielleicht diese Verb. ist. Darst. von Bleinitratmannitid, $Pb_4(NO_3)_2(C_6H_8O_6)$: Man gibt zu der auf 2 Mol. $Pb(NO_3)_2$ mindestens 1 Mol. Mannit enthaltenden wss. Lsg. bei 80° unter Rühren so viel NH_3, daß ²/₃ des N_2O_5 daran gebunden werden, läßt, wenn der Nd. nicht mehr verschwindet, ihn mit der Fl. 24 Stdn. kühl und bedeckt stehen, wobei er kristallinisch wird, dekantiert mit k. W., filtriert und wäscht mit Alkohol. A. SMOLKA (*Ber. Wien. Akad.* [II] 91, (1885) 579). — 2. Man läßt auf 50 g gut gepulvertes $Pb(NO_3)_2$ 200 ccm

NH_3 in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel 3 Wochen unter täglich mehrmaligem Umschütteln wirken, wäscht den Bodenkörper mit k. W. und trocknet. ATHANASESCO (I, 181). In einem Jahr entsteht dieselbe Verb. viel besser krist. ATHANASESCO (II, 1078). — Kristallinisches Pulver. Gegen 200° beginnt H_2O fortzugehen; über 300° zers. Unl. in W., das selbst bei langer Berührung fast nicht verändert. ATHANASESCO (I).

		ATHANASESCO (I).		
PbO	85.93	85.76	85.83	86.18
N_2O_5	10.42	11.82	11.95	
H_2O	3.49	3.49	4.01	4.12
$4PbO,N_2O_5,H_2O$	99.84	101.07	101.79	

d) $10PbO,3N_2O_5,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man setzt (nach ROSCOE-SCHORLEMMER, *Treatise on Chemistry*, II, 1, 289) zu $Pb(NO_3)_2$-Lsg. einen kleinen Ueberschuß an NH_3, kocht den Nd. mit etwas frisch zugefügter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bis zum fast völligen Verschwinden des Geruchs nach NH_3, filtriert h., krist. um und trocknet unter CO_2-Ausschluß über H_2SO_4. Häufig mischt sich $Pb(OH)NO_3$ bei. Solche Kristallisationen sind zu verwerfen. — 2. Bei großem Ueberschuß an NH_3 unter verschiedenen Konzz. und Zeiten des Digerierens. — 3. Man arbeitet nach MORAWSKI unter β) und krist. um. — 4. Der nach LÖWE unter e) aus $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch KNO_3 fallende Nd. wird zweimal umkrist. — Nach (1) kleine flache trikline Tafeln mit etwa 35° Auslöschung, einer optischen Achse im konvergenten Licht und starker Interferenzfigur; nicht meßbar. Nach (4) kleine Büschel. Weniger l. in W. als e). Sd. W. und wiederholtes Umkrist. zers. nicht. A. J. WAKEMAN u. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 9, (1887) 301).

		WAKEMAN u. WELLS.							
		I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.
nach				(1)				(2)	
PbO	84.92	84.82	84.79	84.75	84.95	83.66	84.83	84.87	84.81
N_2O_5	12.34	12.32	12.23	12.27	12.53	12.90	12.10	12.43	12.17
H_2O	2.74	2.61	2.81	2.64	2.65	2.94	2.60	2.56	2.63
$10PbO,3N_2O_5,4H_2O$	100.00	99.75	99.83	99.66	100.13	99.50	99.53	99.86	99.61

	WAKEMAN u. WELLS.				
	I.	II.	III.	I.	II.
nach		(3)		(4)	
PbO	84.30	84.69	84.86	84.68	84.53
N_2O_5	12.34	12.93	12.11	12.41	12.41
H_2O	3.12	2.96	3.17	2.93	3.14
	99.76	100.58	100.14	100.02	100.08

II. unter (1) die vierte Umkrist. von I. — Die Formel $3PbO,N_2O_5,H_2O$ [siehe e, β)] würde verlangen 84.14% PbO, 13.60 N_2O_5, 2.26 H_2O. WAKEMAN u. WELLS.

β) *Mit 5[?] Mol. H_2O.* — Die Durchschnittzahlen von MORAWSKI (84.74% PbO, 11.88 N_2O_5, 2.77 H_2O) passen besser auf Formel α). WAKEMAN u. WELLS (303). [S. a. (3) unter α).] — 1. Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch $^2/_3$ der zur Bindung des N_2O_5 nötigen Menge NH_3. Man erhitzt die Lsg. von 15 g $Pb(NO_3)_2$ in 200 ccm W. mit 36 ccm wss. NH_3 (1.026 g NH_3), filtriert von dem geringen Rückstand, läßt erkalten, krist. dreimal um und trocknet bei 100°. TH. MORAWSKI (*J. prakt. Chem.* [2] 22, (1880) 413). [Vgl. dazu f, α).] Man setzt so viel NH_3 zur $Pb(NO_3)_2$-Lsg., daß sie deutlich, aber schwach alkal. wird. STRÖMHOLM (445). — 2. Man kocht Bleinitratglycerid mit viel W., filtriert von einigen Flocken ab, läßt erkalten und trocknet über H_2SO_4. Darst. des Bleinitratglycerids: a) Man erhitzt 25 g $Pb(NO_3)_2$ in 250 ccm W. mit 30 g Glycerin bis fast zum Kochen, fügt 2.57 g NH_3 in wss. Lsg. zu und läßt erkalten. b) Man trägt in die sd. Lsg. von 10 g $Pb(NO_3)_2$ und 20 g Glycerin in 200 ccm W. 15 g PbO ein,

filtriert nach dem schnellen Lösen und läßt erkalten. — Prismen in reichlicher Menge. Aus h. W. umkristallisierbar; das W. trübt sich und die Verb. löst sich nicht vollständig. Bei 170° wasserfrei. MORAWSKI.

		Morawski.													
		nach (1)					1.		II.	(2, a)	III.		IV.		(2, b)
PbO	84.34	84.91		85.27			84.69		84.91		84.65		84.49		84.95
N_2O_5	12.25		11.54		11.55	11.95		11.52		12.14		12.09		11.72	
H_2O	3.43	2.77					2.69		2.84						
$10PbO,3N_2O_5,5H_2O$	100.02														

Die Zahlen von MORAWSKI können bestätigt werden. SMOLKA (581). — Gef. 84.55% PbO (ber. 84.34). STRÖMHOLM.

e) $3PbO,N_2O_5,xH_2O$. [?] α) *Mit* $^1/_2$ — β) *mit 1 Mol.* H_2O. [*Bzw.* $3PbO, Pb(OH)_2,2Pb(NO_3)_2$ *und* $PbO,Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$]. — Fällt man Bleiessig mit KNO_3, so entsteht in konz. Lsgg. ein anfänglich klebriger, in verd. ein kristallinischer Nd.; l. in Bleiessig, in 119.2 T. k. W. und in 10.5 T. sd. A. VOGEL d. J. (*Ann.* **94**, 97; *J. B.* 1855, 398). Je nach der Zus. des Bleiessigs wird e) oder f) oder ein Gemenge erhalten. Aus $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ (aus 1 Mol. Bleizucker durch mindestens 2 Mol. reines PbO oder nahezu 3 Mol. Bleiglätte) und KNO_3 entsteht α) oder β). LÖWE. So wird nach Umkrist. f, α) erhalten. WAKEMAN u. WELLS (303). Beim Arbeiten nach LÖWE entsteht nur e, α). Man verdunstet die Lsgg. beim Umkristallisieren in der Leere und bewahrt über H_2SO_4 bis zu gleich bleibendem Gew. auf. SMOLKA (582; *Monatsh.* **6**, (1885) 195). — Kleine, an den Gefäßwandungen fest haftende harte Säulen, die in Anhäufung einen schwach bläulichen Stich zeigen. Verliert die letzten Reste H_2O erst nach längerem Erhitzen auf 150° bis 160°, LÖWE; völlig bei 115°. SMOLKA (583). L. in überschüssigem Bleiessig. A. fällt die wss. Lsg. kristallinisch. CO_2 trübt sie und bildet anfangs f), dann $Pb(NO_3)_2$. LÖWE.

			Löwe.			Smolka.					
											Mittel
6PbO	1338	85.11	84.90		85.56		85.05		85.19		85.27
$2N_2O_5$	216	13.74	13.70	13.39		13.89		13.81			13.70
H_2O	18	1.15	1.40		1.43		1.27		1.19	1.17	1.27
$6PbO,2N_2O_5,H_2O$	1572	100.00	100.00								100.24

			Löwe.
6PbO	1338	84.15	84.26
$2N_2O_5$	216	13.59	13.23
$2H_2O$	36	2.26	2.50
$6PbO,2N_2O_5,2H_2O$	1590	100.00	99.99

VOGEL fand in dem bei 100° getrockneten Salz 80.90% PbO und 6.56% bei 205° fortgehendes H_2O. J. LÖWE (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 360) meint, daß jenes Präparat $Pb(OH)_2$ enthielt. Dies ist unwahrscheinlich, weil es dreimal umkrist. wurde. KRAUT. Die Möglichkeit liegt vor. Die von KRAUT herangezogene Formel $3PbO,N_2O_5,3H_2O$ (ber. 80.53% PbO, 6.89 H_2O [siehe γ)) ist wohl kaum anzunehmen. Sollte ein Gemenge von b) oder d) und f) erhalten worden sein? PETERS. LÖWE fand bei manchen Darstt. auch 83.17 bis 83.57% PbO. Aber dieser Gehalt verminderte sich beim Umkristallisieren, sodaß vielleicht ein Gemenge verschiedener Salze vorlag. KRAUT (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 260).

γ) *Mit 3 Mol.* H_2O. [*Bzw.* $PbO,3Pb(OH)_2,2Pb(NO_3)_2$.] — S. a. unter α) und β). — Man versetzt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit wenig überschüssigem NH_3, digeriert in einer verschlossenen Flasche und fügt so oft kleine Mengen von $Pb(NO_3)_2$ hinzu, bis nur noch ein schwacher, durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbarer Ueberschuß von NH_3 vorhanden ist. — Weißes Pulver. Schwaches Erhitzen verjagt das H_2O und färbt gelb (nach dem Erkalten weiß), stärkeres zers. zu zitronengelbem PbO. Wl. in W., unl. in salzhaltigem. — Gef. 82.98% PbO, 13.52 N_2O_5, 3.50 H_2O (ber. 83.21, 13.43, 3.36). BERZELIUS.

f) $2PbO,N_2O_5,xH_2O$. *α) Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $Pb(OH)_2,Pb(NO_3)_2$. *Oder* $Pb(OH)NO_3$. — Von BERZELIUS und von CHEVREUL für wasserfrei gehalten. Das H_2O wurde schon von PERSOZ und von PELOUZE als Hydroxyl-H_2O erkannt; später von LÖWE. — 1. Durch Einw. von 31.27 g Pb auf 50 g $Pb(NO_3)_2$ (1 At. : 1 Mol.) in 1 l W. bei 60° bis 70° bzw. bei 100° 30 bzw. 40 Min. lang, VON LORENZ (1144); von 4.6 g Pb auf 50 g $Pb(NO_3)_6$ (1 At. : 7 Mol.) in 1 l W. bei 60° bis 70° (1, a) oder von 7.8 g Pb auf 50 g $Pb(NO_3)_2$ (1 At. : 4 Mol.) bei Siedhitze in (1, b) 3/4 oder (1, c) 1 1/2 l W. Auch (1, d) aus der stark gelben Mutterlauge von (1, c) nach dem Eindampfen auf die Hälfte und (1, e) aus der von C, w, *β*) [S. 268], nachdem sie bei 35° abgegossen worden ist, einen Tag bei gewöhnlicher Temp. gestanden hat und nach der Trennung von dem Anschuß 2 Stdn. lang auf die Hälfte konz. worden ist. Die Fl. färbt sich bei (1, b) und (1, c) nur sehr allmählich, wird aber zuletzt stark gelb. PETERS (I, 13, 14, 15; II, 124, 126). — 2. Konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (1 : 1 T.) wird im geschlossenen Rohr 4 bis 5 Stdn. auf 310° bis 320° erhitzt. Waschen mit möglichst wenig W. Trocknen. ATHANASESCO (I, 177). — 3. Man versetzt $Pb(NO_3)$-Lsg. mit nur so viel NH_3, daß nicht sämtliches Pb niederfällt und läßt das h. Filtrat erkalten, BERZELIUS (*Gilb.* 46, (1814) 1142); versetzt mit der Hälfte der für völlige Zers. ber. Menge NH_3. STRÖMHOLM (445). Man erwärmt die mit 0.77 g NH_3 in 27 ccm versetzte Lsg. von 15 g $Pb(NO_3)_2$ in 200 ccm W., bis fast vollständige Lsg. eingetreten ist, läßt das klare Filtrat erkalten und trocknet über H_2SO_4. Bei 1.026 g NH_3 in 36 ccm bildet sich d, *β*). MORAWSKI (415). Man kocht die Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 200 ccm W. 30 Min. mit (3, a) weniger als 1, (3, b) 5, (3, c) 12 ccm konz. NH_3, wäscht auf dem Filter mit möglichst wenig W. und trocknet an der Luft. Auch in der k. Lsg. entsteht durch 12 ccm NH_3 die Verb. ATHANASESCO (I, 179). Läßt man den körnigen Nd., den ein schwacher Ueberschuß an NH_3 in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. gibt, mit W., das sehr wenig löst, mehrere Monate stehen, so geht er in sehr schöne, stark glänzende Kristalle über. DITTE. — 4. Man kocht $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit 1 T. PbO, filtriert und läßt kristallisieren. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, (1812) 70). Durch halbstündiges Kochen wird die Verb. am einfachsten, sehr rein und sehr gut krist. erhalten. ATHANASESCO (I, 178). — 5. Man erhitzt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit Bleiweiß, filtriert sd. und läßt erkalten. Das CO_2 entwickelt sich lebhaft wie bei freier HNO_3. Auch bei großem Ueberschuß von Bleiweiß entsteht kein stärker basisches Salz. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1842) 1107; *J. prakt. Chem.* 25, (1842) 486). — 6. Beim Kochen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit ZnO aus dem Filtrate. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, (1835) 191). — 7. Aus den h. Filtraten von der Einw. von CdO oder $Cd(OH)_2$ auf $Pb(NO_3)_2$ oder von PbO oder $Pb(OH)_2$ auf $Cd(NO_3)_2$. In letzterem Falle krist. später noch $Cd(OH)NO_3,H_2O$. H. KLINGER (*Ber.* 16, (1883) 997). — 8. Kupfer(2)-hydroxyde werden allmählich zu $Pb(NO_3)_2$-Lsg. gefügt, entweder (8, a) braunes $Cu_4O_3(OH)_2$, oder (8, b) blaues $Cu(OH)_2$. A. MAILHE (*Compt. rend.* 134, (1902) 233; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 178; *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 384). — 9. Man versetzt KNO_3-Lsg. mit schwach überschüssigem $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ (durch Behandlung von 1 Mol. PbO mit mindestens 1 Mol. Bleizucker), wäscht den schweren weißen Nd. mit k. ausgekochtem W., löst in sd. W., wobei meist $Pb(OH)_2$ zurückbleibt, filtriert und läßt bei Luftabschluß erkalten. Trocknen zwischen Fließpapier. J. LÖWE (*Z. anal. Chem.* 4, (1865) 358). — 10. Man versetzt in der Siedhitze die Lsg. von 50 g $Pb(NO_3)_2$ in 1/2 l W. mit 100 ccm KNO_2-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) (1 : 1 Mol.), wobei unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Fl. ein weißer Nd. entsteht, der aber schon nach kurzem Kochen verschwindet, dampft auf etwa 100 ccm ein und läßt erkalten.

Nach dem Abpressen zwischen Papier Trocknen an der Luft. Bei der Darst. entwickelt sich reichlich NO, durch das die gelbliche Fl. einen Stich ins Grünliche erhält oder Rotweinfarbe annimmt. PETERS (I, 32; I, 138). Vgl. auch GUIGNET (*Compt. rend.* 56, 358; *J. B.* 1863, 244). — 11. Aus k. wss. $Pb(NO_3)_2$ durch eine klare Lsg. von $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ in schwachem Ueberschuß. LÖWE. — 12. Man fällt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch Chinolin, löst den Nd. in der Fl. durch Erwärmen und läßt krist. E. BORSBACH (*Ber.* 23, (1890) 439). — 13. Man trägt in die sd. Lsg. von 20 g $Pb(NO_3)_2$ und 20 g Glycerin in 200 ccm W. 15 g PbO ein, filtriert und läßt erkalten. Bei 10 g $Pb(NO_3)$ bildet sich [vgl. unter d, β)] Bleinitratglycerid. MORAWSKI (412). — 14. Man schüttelt wss. $Pb(NO_3)_2$ mit Anilin (a), löst den sofort fallenden weißen Nd. in h. W., krist. die farblosen Blättchen um und trocknet an der Luft. o-Toluidin erfordert (b) den Zusatz des gleichen Vol. A. zum Rk.-Gemisch, damit sich sofort der amorphe weiße Nd. bildet, der wieder krist. wird. Aehnlich geben die andern Toluidine, Methyl- und Dimethylanilin, Xylidin und Chinolin in wss. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. schwierig oder nicht einen Nd. Die Lsgg. des durch A. sofort fallenden in h. W. lassen Blättchen oder Säulchen krist. BR. LACHOWICZ (*Monatsh.* 10, (1889) 896). — 15. Aus geglühtem $Pb(NO_3)_2$. [Siehe S. 246.] HESS.

Nach (1) farblose Schuppen, VON LORENZ; (1, a) weiße perlmutterglänzende Blättchen; (1, b) schwach gelbliche spitze rhombische Kristalle; (1, c) und (1, d) licht strohgelbe pfriemförmige wenig glänzende Zusammenhäufungen; (1, e) weiße glänzende Blättchen neben pfriemförmigen Anhäufungen; (10) fast vollständig weiß; nach MÜLLER rhombisch; die perlmutterglänzenden Blättchen lassen außer der groß entwickelten Fläche, mit der sie aufliegen, nur ein paralleles Kantenpaar wahrnehmen und haben zu jener Kantenrichtung 19° bis 20° Auslöschung; die pfriemförmigen, stark aggregierten Kriställchen mit schiefer Endigung, Auslöschung etwa 13° zur Längsrichtung; auch zarte säge- und federförmige Skelette. PETERS (I, 53; II, 153). Nach (2) ziemlich kleine durchsichtige prismatische Nadeln, (3) weißes Pulver aus mkr. Kristallen, (4) glänzende Schuppen, ATHANASESCO (I); nach (3) weiße Körner oder perlglänzende Blättchen und Nadeln, BERZELIUS; stark glänzende kleine Oktaeder. D^0. 5.930 (gegen etwa 4.3 für $Pb(NO_3)_2$). DITTE. Nach (7) bei langsamem Abkühlen weiße Nadeln. KLINGER. Nach (8) weiße monokline Blättchen und nach a abgestumpfte Prismen. MAILHE. Nach (9) farblose stark glänzende ziemlich große Säulen. LÖWE. Nach (12) glänzende Blättchen. BORSBACH. Nach nicht angegebener Darst. [vielleicht aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch sehr wenig NH_3]: Entweder (monokline oder trikline?) Schuppen mit starker Doppelbrechung, glänzenden Polarisationsfarben und 14° Auslöschung oder kleine und schlecht ausgebildete prismatische Kristalle. WAKEMAN u. WELLS (300). — Schmeckt schwach süß und schrumpfend. Wird bei gelindem Glühen zu Pb_3O_4, bei stärkerem zu PbO. BERZELIUS (*Pogg.* 19, (1830) 312). Verliert bei 100° nur wenig, erst zwischen 160° und 190° langsam sämtliches H_2O; färbt sich bei 200° gelb und entwickelt rote Dämpfe. PELOUZE. Bei 100° bis 110° auch in längerer Zeit kaum merklicher Gew.-Verlust; bei 150° bis 155° in der Luftleere wasserfrei; bei höherer Temp. weitergehend zers. LÖWE. Bei 110° kein Gew.-Verlust. LACHOWICZ. Gegen 250° wasserfrei, über 300° zers. ATHANASESCO (I, 177). Schm. vor der Zers. mehr oder weniger vollständig. MORAWSKI (415). — Swl. in k. W., viel mehr l. in sd., BERZELIUS, PELOUZE; l. bei 19.2° in 5.15 T. W. POHL (*Ber. Wien. Akad.* 6, (1851) 597). Unl. selbst in 500 T. W. Das mit W. befeuchtete reagiert auf rotes Lackmuspapier sehr ausgesprochen alkal. Bei längerm Stehen scheidet W. Bleihydroxyd ab. Ll. in verd. Säuren. ATHANASESCO (I, 178, 177). — NaOH (1 : 10 bis 20 T. W.) in etwas mehr als der zur

Umsetzung nötigen Menge führt beim Schütteln in gelbes kristallinisches PbO über unter Zwischen-B. von $6PbO,N_2O_5,H_2O$ [S. 269]. GEUTHER (65). CO_2 fällt die Hälfte des Bleis. CHEVREUL.

		PETERS.							
	nach	(1, a)	(1, b) u.	(1, c)	(1, d)	Mittel	(1, e)	(6)	
PbO	77.95		77.70	77.98	77.91	77.86	78.02	78.11	
N_2O_5	18.90	18.98						18.61	18.72
$H_2O(OH\text{-})$	3.15		3.29	3.32		3.31		3.47	
$2PbO,N_2O_5,H_2O$	100.00							100.19	
N	4.91							4.87	4.84

		ATHANASESCO.									
		nach (2)		(3, a)		(3, b)		(3, c)		(4)	
PbO	77.83	78.00	78.05	77.45	77.48	77.93	78.05	78.21	78.01	77.82	77.85
N_2O_5	18.84	19.12	19.40	18.74	19.09	17.82		19.47		18.82	
H_2O	3.33	3.10	3.18					3.22	3.29	3.15	3.23
$2PbO,N_2O_5,H_2O$	100.00	100.22	100.63					100.90		99.79	

		VON LORENZ.		WAKEMAN u. WELLS.					KLINGER.
				I.	II.	III.	IV.	V.	
PbO	77.97	77.85	78.15	77.39	77.41	77.04	76.69	78.37	77.90
N_2O_5	18.88	19.32	18.49	19.14	18.82	18.54	20.01	18.54	
H_2O	3.15	3.27	3.15	3.51	3.68	3.56	3.20	3.27	3.28
$2PbO,N_2O_5,H_2O$	100.00	100.44	100.24	100.04	99.91	99.14	99.90	100.18	
N	4.89	5.01	4.96						

Die Zahlen sind Mittel aus je 2 Darstt.; N_2O_5 im ersten Falle aus den 5.01 % N, im zweiten aus dem Unterschied der 4.96 % N und des dem N_2O_3 entsprechenden ber. Die letzte Summe einschließlich 0.45 N_2O_3. VON LORENZ. — [Nach nicht angegebener Darst.] I. u. II. Schuppen, III. bis V. meist prismatische Kristalle. Ueber H_2SO_4 getrocknet. WAKEMAN u. WELLS. — Die PbO-Best. bestätigt die Formel. STRÖMHOLM (445).

	Berechnet von LÖWE.		BERZELIUS.	CHEVREUL.	PELOUZE.	LÖWE. (9)
2PbO	446.8	78.03	80.5	80.14	78.0	77.94
N_2O_5	108	18.83	19.5	19.86	19.0	18.84
H_2O	18	3.14			3.1	3.19
$2PbO,N_2O_5,H_2O$	572.8	100.00	100.00	100.00	100.1	99.97

Gef. nach (12) 70.51 % Pb (ber. 72.35), BORSBACH; nach (2) 78.31 PbO (ber. 77.97), nach (13) 18.36 N_2O_5, MORAWSKI; nach (8, a) 78 % PbO, nach (8, b) 77.8 (ber. 78.1). MAILHE; nach (14, a) 72.39 % Pb, (14, b) 72.30 (ber. 72.38). LACHOWICZ.

β) Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Bzw. $Pb(OH)NO_3,{}^1/_4H_2O$. — 1. Setzt sich langsam auf Bleistäben [auch [S. 255] auf Co, SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 214)], die in neutrale $Pb(NO_3)_2$-Lsg. tauchen, bei gewöhnlicher Temp. ab und entsteht auch durch Umwandlung der sich auf ihnen bildenden Pb-Blätter. — 2. Wurde von P. SABATIER (nicht veröffentlichte Mitteilung) durch langsame Fällung von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. [mit NH_3?] in der Kälte erhalten, während in der Hitze α) entsteht. — Bei mittlerer Konz. der $Pb(NO_3)_2$-Lsg. entstehen [s. a. S. 254] nach (1) auf dem Pb weiße seidige Büschel von 1 bis 2 cm langen Nadeln neben mehr oder weniger kristallinischem Pulver. Letzteres läßt sich aus mäßig w. W. ebenfalls in nadelförmigen Kristallen erhalten, die zu parallelen Bündeln oder radial-faserigen MM. vereinigt sind; nach CARALP monoklin. Vom Gesamt-H_2O geht $^1/_3$ bei 100°, $^2/_3$ erst bei 190° fort. Gegen 200° scheint Zers. zu beginnen. Luftbeständig. L. in 15 T. sd. W.; scheidet sich zum größten Teil beim Erkalten wieder aus. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 426, 1165).

		Senderens.	
PbO	76.76	76.65	76.60
N_2O_5	18.59	18.67	18.63
H_2O bei 190°	3.10	3.12	3.18
H_2O bei 100°	1.55	1.56	1.59
$2PbO,N_2O_5,H_2O,\frac{1}{2}H_2O$	100.00	100.00	100.00

E. $Pb_2N(NO),nNH_3$ (?). — S. im Nachtrag; vgl. Pb, K u. N.

Blei und Schwefel.

I. Blei und Schwefel allein. A. *Das System.* — Das Schmelzdiagramm von Pb und 0.6 bis 13.5 % S zeigt neben einer bei etwa 327° liegenden Horizontalen nur ein einziges Kurvenstück. Auf diesem scheidet sich PbS ab, dessen Kristallisation bei 1103° beginnt. Da die Schmelzkurve keinen Höchstpunkt und die Horizontale keine Unterbrechung zeigt, können [vgl. B.] aus PbS und Pb keine niedern Sulfide entstehen. Die Schliffbilder bestätigen die Ergebnisse. K. Friedrich u. A. Leroux (*Metall.* **2**, (1906) 536).

B. *Niedere Bleisulfide.* [?] — Entstehen bei sehr hoher Temp. (im elektrischen Ofen) aus PbS nicht. Dieses wird vielmehr zuletzt [s. a. unter C, d)] zu Metall. A. Mourlot (*Compt. rend.* **123**, (1896) 54; *Thèse, Paris* **1899**). [S. a. unter A.]. Ueber vermeintliche B. aus PbS s. S. 285 unter C, d, ζ).

a) Pb_4S[?]. — Glüht man ein Gemenge von 100 T. Bleiglanz und 84 T. Pb im gut verschlossenen Kohlentiegel 15 Min. stark, so erhält man 144 T. einer matten, bleifarbigen, fein körnigen, halb geschmeidigen, weichen M. — Auf der Schnittfläche dunkelbleigrau. — Gibt bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 36 % $PbSO_4$, enthält also 3.96 % S (ber. 3.72). Bredberg (*Pogg.* **17**, (1829) 274).

b) Pb_2S [?]. *Halb-Schwefelblei, Bleisubsulfid.* — Die Existenz ist zu bezweifeln. Mourlot. [S. a. oben.] In stahlblauen Kristallen aus Bleiofengestübbe, einer isomorphen Mischung mit Cu_2S und Fe_2S, ist, trotz der Analysenzahlen PbS, nicht Pb_2S anzunehmen. A. Brand (*Z. Kryst.* **17**, (1889) 264). — 1. Schm. man, sonst wie bei a), im irdenen Tiegel unter Boraxglas, so erhält man 150 T. eines etwas spröderen Gemisches, das dunkelbleigrau und von kleinblätterigem Bruch ist. Bredberg. — 2. Beim Rotglühen von $PbSO_4$ im Kohlentiegel verflüchtigt sich SO_2, und es hinterbleibt Pb_2S, das bei heftigerem Glühen teils verdampft und sich teils zu Pb zers. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 240). — 3. Aus $PbSO_4$ [s. dieses] durch NH_3 in der Glühhitze. Rodwell. — Gef. 7.21% S (ber. 7.17). Bredberg.

C. PbS. *Blei(2)sulfid, Bleisulfid* schlechthin, *Bleimonosulfid, Plumbosulfid, Einfach-Schwefelblei.* C[1]. *Kristalloid.* a) *Vorkommen.* — Als *Bleiglanz* oder *Galenit* [s. S. 10]. — Beim Vesuvausbruch im April 1906 in Würfeln von Härte 2.5 beobachtet, die höchst wahrscheinlich durch Einw. von H_2S (aus H_2O-Dampf und S) auf Dämpfe von $PbCl_2$ entstanden. F. Zambonini (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 235; *Compt. rend.* **143**, 921; *C.-B.* **1906**, II, 1353). Er ist aus Erzgängen und Bleiglanznestern (in metamorphen Kalken) aus der Nähe überführt, in denen er zunächst in $PbCl_2$ überging. A. Lacroix (*Compt. rend.* **143**, (1906) 727; *C.-B.* **1907**, I, 61). — Die sog. *Röhrenerze* von Raibl sind Bleiglanzstengel, die sich wohl als Stalaktiten gebildet haben. F. Pošepný (*Verh. geol. Reichsanst.* **1873**, 84; *Jahrb. geol. Reichsanst.* **23**. 372; *J. B.* **1873**, 1146). — *Tigererz* ist etwas silberhaltiger Bleiglanz, in Körnern in Kalkstein eingesprengt; schwarzer Berg bei Türnitz, Niederösterreich. A. Sigmund (*Miner. Mitt.* **23**, (1904) 87). — Als *Neubildung* auf dem Pb eines Wracks (neben $PbSO_4$, $PbCl_2$, Leadhillit). A. Russell (*Miner. Mag.* **19**, (1920) 64). — Als *Hüttenprod.*, Hausmann (*Abh. Götting. Ges.* **4**; *J. B.* **1850**, 26), nur in Würfeln. Cotta (*Jahrb. Miner.* **1850**, 432; *J. B.* **1850**, 778; *Gangstudien, II, Freiberg* **1851**; *J. B.* **1851**, 827). Starke Ansätze in den Bleiöfen und in den Rissen des Mauerwerks sind teils geschm., teils sublimierter Bleiglanz. F. O. Doeltz u. C. A. Graumann (*Metall.* **3**, (1906) 442). In isomorpher Mischung mit Cu_2S, PbSb, NiSb und Cu_6Sb in Oktaedern, die zu stengligen bis federförmigen Anhäufungen verwachsen sind, als eisengraue, häufig gelblich angelaufene Stufen in einem Mechernicher Bleiofen. Brand. In einem Hochofen fand sich unterhalb einer schweren

Ofensau ein Stück Bleiglanz mit reichlichen Mengen Pb und mit Sn (im Durchschnitt 87.1% Pb, 2.8 Sn, 9 S). W. Heike (*Metall.* 9, (1912) 313).

b) *Bildung und Darstellung.* α) *Von amorphem PbS.* — 1. Eintragen von S in schm. Pb unter Erglühen. [S. a. unter β).] Erhitzt man ein Gemenge gleicher At. von fein verteiltem Pb und S an einem Ende einer Glasröhre so weit, daß Vereinigung erfolgt, so brennt es nur fort, wenn die Röhre zuvor in sd. W. erhitzt wurde. Pb-Streifen (auch ziemlich dicke) verbrennen im S-Dampf unter lebhaftem Erglühen und Herabfallen halb geschm. Kugeln von PbS. Winkelblech (*Ann.* 20, (1836) 37). Bildungswärme Pb,S 20.4, J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] 19, (1879) 1); 20.9 WE. (ber. aus der Bildungswärme des $PbCl_2$). P. Günther (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). Die freie Energie des Rk. ist 1610.66 cal./g-Aeq. L. Rolla (*Gazz. chim. ital.* 43, (1913) II, 545). Die Vereinigung von Pb mit S erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. unter 6500 Atm. Druck (noch viel leichter als Bi und S) zu einer graphitartigen metallischen M. mit u. Mk. blättrigem Bruch. W. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] 5, (1883) 492; *Bull. soc. chim.* [2] 39, 644 [I]; *Ber.* 16, 1001). Es bildet sich umso mehr PbS, je häufiger die Pressungen (7000 Atm.) wiederholt werden. Das Pb in geraspeltem Zustande, der S fein gepulvert aus Kristallen verwendet. Nach der 1. Pressung wird von neuem gepulvert usf. Aus 100 T. Mischung wurden an PbS erhalten nach 1 Pressung 1.32, 2 Pressungen 19.34, 4 : 28.08, 6 : 45.54. W. Spring (*Bull. soc. chim.* [2] 41, (1884) 492; *Ber.* 17, 1218). Es bildet sich kein kristallinisches PbS. E. Jannettaz (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 50). S. dagegen Spring (I, 523). Die metallisch aussehenden Flächen sind kein Beweis für Kristallisation. C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 527). Schon beim Reiben einer blanken Bleifläche mit S-Blumen wird sie unter B. von PbS sofort schwarz. L. Franck (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 506). — 2. Nach dem allgemeinen Verf. von Lorenz aus einer Bleianode bei Elektrolyse von KNO_3-Lsg. mit einer Kathode aus stangenförmigem CuS. Dieses wird wegen der Zerstäubung mit einem Seidenlappen umwickelt. R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 442). Bildet sich mit NaSH als Elektrolyt (bei 0.1 bis 0.75 Amp./qdm), auch durch Wechselstrom, nicht. P. P. Lebedew (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 896). — 3. Durch Elektrolyse von $Na_2S_2O_8$ (20 g in 1 l W.) mit Pb-Anode teils an dieser, teils in der Fl. [Vgl. S. 230.] F. Peters (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 285). — 4. Aus Pb und SO_2 schon bei etwa 300°. Zwischen 327° und 400° mengt sich $PbSO_4$ und PbO (beim Einleiten von SO_2 in geschm. Pb) bei. H. C. Jenkins u. E. A. Smith (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 674). — 5. Erhitzen von PbO mit überschüssigem S, H_2S oder Sulfiden. [Weiteres S. 195.] Bildungswärme PbO gefällt, H_2S (in 16 l) 13.3 WE. Berthelot (*Compt. rend.* 78, (1874) 1175). [S. a. unter β).] Aus einem zusammengeriebenen Gemenge von PbO mit CaS langsam bei gewöhnlicher Temp. (allmähliche Hellgraufärbung), schneller beim Erhitzen. Die bei Fortnahme der Flamme noch glühende M. wird beim Erkalten grau bis grauschwarz infolge der B. von PbS. P. Richter (*Chem. Ztg.* 32, 632; *C.-B.* 1908, II, 835). — 6. Aus PbO, $Pb(OH)_2$, Pb_3O_4, PbO_2, leichter noch aus $PbCO_3$, auch aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und S beim Kochen mit W. neben $PbSO_4$. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 802, 804). Aus PbO_2, S, H_2S oder Ammoniumsulfiden. [Näheres s. S. 221, unter γ).] — 7. Aus PbO und SO_2 neben $PbSO_4$. [Weiteres S. 195 unter ε).] — 8. Aus $PbSO_4$ beim Eintragen in geschm. Blei, D. Ll. Hammick (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 384); durch Reduktion mit C. Dabei wirkt CO. O. Boudouard (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 284). — 9. Aus festen oder gel. Bleisalzen durch H_2S oder Sulfide [s. a. S. 145, 164 ff. u. unter β)]. Bildungswärme $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fest + NH_3,H_2S 19.2 WE., Berthelot; Pb,N_2O_6, aq. + H_2S, aq. 11.43. Thomsen. Auch durch Alkalithiosulfate. [Vgl. S. 167.] Das aus Bleiacetat durch H_2S gefällte reißt einen Teil dieses Salzes mit nieder. Völlig rein durch Behandeln des gut ausgewaschenen und in W. verteilten Nd. mit H_2S, nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter 100° und gelindes Erhitzen, zunächst in trocknem H_2S, dann in trockenem Wasserstoff. Rodwell (*J. Chem. Soc.* [2] 1, 42; *J. B.* 1863, 243).

Aus stark mit Essigsäure angesäuerten Lsgg. immer amorph. MUCK. Der aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch H_2S fallende Nd. enthält viel zu wenig Pb (meist unter 80% statt ber. 86.57). Er schließt auch bei sorgfältigem Trocknen W. ein, das schwierig und mit der Gefahr teilweiser Oxydation (schon bei 100°) zu entfernen ist. F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 259). Kleine Mengen Pb werden von CuS oder HgS mit niedergerissen. G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1914) 225). Fällt sofort quantitativ, wenn man w. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und NH_4Cl mischt und zu der h. $PbCl_2$-Lsg. h. konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. fügt. Die Fällung ist unvollständig und dauert lange, wenn KCl statt NH_4Cl verwendet wird. Der Nd. durch $Na_2S_2O_3$ ist dann weiß, wird bei fortgesetztem Erwärmen gelb, später grau und erst nach 12stündigem Stehen vollständig schwarz. FR. FAKTOR (*Z. anal. Chem.* 39, (1900) 352). [S. a. unter PbS_2O_3.] Die Lsg. von 23 g Bleiacetat und 30 g $Na_2S_2O_3$ in 1 l W. färbt beim Kochen Messing blau (*Metall-Technik* 45, 105; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 276). — 10. Aus Bleisalzen durch organische S-Verbb. EMERSON-REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 167). — 11. Als *Spiegel* auf Glas aus Bleisalzlsg. und dem H_2S, der durch Zers. von Thioharnstoff durch wss. oder alkoh. Alkalihydroxyde bei gewöhnlicher Temp. entsteht. Man badet eine 9 × 12 cm große Glasplatte in wss. Thioharnstofflsg. (1 : 50 bis 75 g), zu der unter ständigem Mischen 50 bis 75 ccm verd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und 25 ccm verd. NaOH oder NH_3 gefügt werden, wäscht den in etwa 30 Min. erst auf der untern, dann der obern Glasseite gebildeten Spiegel mit W., trocknet und reibt den obern Beschlag fort. O. HAUSER u. E. BIESALSKI (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1079).

β) *Von kristallinischem PbS.* — S. a. unter $PbSO_4$. — 1. Aus Pb und S bei gewöhnlicher Temp. durch hohen Druck vielleicht. [Vgl. S. 276.] — 2. Schmelzen von 50 g Pb mit 1 g S unter Borax und anodisches Lösen des Pb in saurem $Pb(C_2H_3O_2)_2$. FR. RÖSLER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 42). — 3. Heftiges Erhitzen von 300 T. Pb mit 60 T. Schwefelkies und 5 bis 6 T. Stärkemehl unter Borax. DE MARIGNY (*Compt. rend.* 58, 967; *J. B.* 1864, 825). — 4. Aus Pb und HgS. Wird in einer Glasröhre Zinnober mit $MgCl_2$-Lsg. übergossen, eine Bleiplatte bis auf den Boden eingetaucht und die Röhre gut verschlossen 6 Wochen lang eingestellt, so bilden sich große metallglänzende regelmäßige Tetraeder von PbS. Die Fl. riecht nach H_2S und Schwefelchlorid [?] und entwickelte mit Säuren SO_2. Der untere Teil des Pb ist durch Aufnahme von Hg spröde geworden. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 53, (1833) 106). — 5. Ein inniges Gemenge von PbO, NH_4Cl und S wird in einem Kolben langsam bis zum Sublimieren des NH_4Cl erhitzt, die M. langsam erkalten gelassen und mit W. gelaugt. Würfel ohne und mit Oktaeder von Ausbildung, Farbe und Löslichkeit des Bleiglanzes. E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* 17, (1890) 489). — 6. Zusammenschm. von Bleiglätte mit teilweise geröstetem Schwefelkies. DE MARIGNY. — 7. Erhitzen von PbO mit CS_2-Dampf. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm. Chim.* [3] 34, 175; *J. B.* 1858, 87). — 8. Bei längerer Berührung von Stangenschwefel mit einer Lsg. von PbO in KOH bilden sich neben amorphem PbS mit bloßem Auge erkennbare Würfel. FLACH bei MUCK. — 9. Mit genügend HNO_3 versetzte Pb-Lsgg. geben durch H_2S sogleich ein schweres, aus mkr. Würfeln bestehendes PbS. Die Lsg. von 3 g $Pb(NO_3)_2$ in 250 ccm 10%ig. HNO_3 liefert bei 15° Würfel von 0.019 mm, bei 40° bis 90° von 0.025 bis 0.028 mm Seitenlänge. MUCK (*Z. Chem.* [2] 4, 241; *J. B.* 1868, 247). — 10. Zers. von $Pb(SCN)_2$ in saurer Lsg. Man mengt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit doppelt so viel $(NH_4)SCN$ wie zur Umwandlung in $Pb(SCN)_2$ nötig ist, setzt Essigsäure hinzu, sodaß das bei Zers. des aus $(NH_4)SCN$ umgelagerten $C(NH_2)_2S$ neben H_2S und CO_2 entstehende NH_3 gebunden werden kann, verd. mit W., bis ein Einschmelzrohr zu 2/3 gefüllt ist, und erhitzt 4 bis 6 Stdn. auf 230° bis 250°. Leicht sehr heftige Explosionen, daher kleine Röhren. WEINSCHENK (496). — 11. Aus amorphem PbS im el. Ofen durch 35 Volt und 50 Amp. in 20 bis 40 Min. über einer Schicht Metall.

A. Mourlot (*Compt. rend.* **123**, 54; *J. B.* **1896**, 365). — 12. Glüht man amorphes bei 100° getrocknetes PbS in H, CO oder CO_2, so vermindert es sein Vol. um $^1/_3$, wird kristallinisch und sublimiert [vgl. S. 279] in dieser Form teilweise. Rodwell. [S. a. S. 283, 285.] — 13. Erhitzen von amorphem PbS und mit H_2S unter hohem Druck gesättigtem W. in zugeschm. Röhren. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 129; *J. B.* **1851**, 317). — 14. Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 T. trockenem gefälltem PbS, 6 T. trockenem K_2CO_3 und 6 T. S bei heller Rotglut und Ausziehen mit Wasser. R. Schneider (*Pogg.* **153**, (1874) 588). — 15. Man mischt gepulvertes PbS mit Kreide und erhitzt im Tiegel zum Rotglühen, Stolba (*J. prakt. Chem.* **89**, 122; *J. B.* **1863**, 242), 3 Std. lang im Muenckeschen Ofen. P. Tschirwinski (*Bull. Univ. Kiew.* **1903**/6, 1; *Z. Kryst.* **46**, 293; *C.-B.* **1909**, I, 1667). Nach dem Erkalten sind die Tiegelwände mit deutlichen Kristallen bedeckt. Stolba. — 16. Aus $PbSO_4$. Hängt man einen Beutel mit $PbSO_4$ in mit CO_2 gesättigtes W., in dem organische Stoffe faulen, so bildet sich eine Kruste von PbS. Gages (*Danas Syst.*, 5. Aufl., 42). — 17. Aus $PbCl_2$ durch H_2S bei hoher Temp. Durocher (*Compt. rend.* **32**, (1851) 823). [Vgl. S. 275 unter a).] — 18. Aus PbS, das in $PbCl_2$-Schmelzen eingetragen ist, sublimieren feine Kristalle. W. Truthe (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 161). — 19. Sehr hohes Erhitzen von Bleisilikaten im S-Dampf. Sidot (*Compt. rend.* **62**, 999; *J. B.* **1866**, 4). — 20. Aus Glasflüssen, die PbS oder andere Sulfide enthalten. [S. S. 286 sowie unter Pb und Si.] E. Grieshammer (*Sprechsaal* **43**, (1910) 153, 165).

c) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Struktur.* — Nach (1) unter b, α) metallisch mit kristallinisch-körnigem, Winkelblech, dünnblättrigem Bruch. Spring. Nach (10) unter b, β) rötlich bleigraue stark metallglänzende kleine Hexaeder, seltener mit Oktaeder und, wenn verzerrt, auch Triakisoktaeder; nicht selten Skelettformen am Würfel; daneben vorherrschend ein schwarzes äußerst feines Pulver aus mkr. sechs- und achtstrahligen Sternchen (Durchkreuzungszwillingen zweier Oktaeder nach einer Fläche des Oktaeders). Weinschenk (497). Nach (12) unter b, β) glänzende mkr. Würfel, Oktaeder und Tafeln, an letztern das eine Ende stets flach, das andere abgerundet, Rodwell; nach (14) bläulichgraues Pulver aus mkr. aneinander gelagerten regulären Oktaedern, Schneider; nach (3), (15) und (19) große Kristalle. — Bleiglanz krist. kubisch, hexakisoktaedrisch; Hexaeder, häufig in Kombination mit Oktaeder, seltener Rhombendodekaeder und Triakisoktaeder. Spaltet vollkommen nach dem Hexaeder. Vgl. C. Hintze (*Handb. Miner.*, Leipz. **1904**, I, 460) und P. Groth (*Chem. Kryst.*, Leipz. **1906**, I, 152). Das Rhombendodekaeder tritt häufig herrschend auf. An einem 2 mm großen Kristall von Weiden im Fischbachthal (Rheinland) wurden außer d{101}, h{100}, o{111} und μ{411} als neu beobachtet π{772}, g{811}, a{10·3·2} und e{20·3·2}. Gemessen (101):(727) = 11° 11′; (001):(118) = 10° 03′; (001):(114) = 18° 33′. V. Dürrfeld (*Z. Kryst.* **47**, (1910) 375). An Kristallen von Markirch Zwillinge nach o{111}, öfter tafelig nach dieser Fläche. V. Dürrfeld (*Mitt. geol. Landesanst. Els.-Lothr.* **7**, (1910) H. 3, 294; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, II, 35). Vgl. L. Dürr (*N. Jahrb. Miner.* **1909**, I, 27). S. a. die neue Fläche bei A. F. Rogers (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 42) und die Formen am Bleiglanz von Ratibořic bei Tabor (Böhmen), A. Bernard (*Programm des Gymnasiums in Tabor* **1908**; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 366); von Brosso und (bis 5 cm große Kristalle) von Traversella, L. Colomba (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 636; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, I, 49); vom Mte. Bianco im Aortathal, L. Colomba (*Atti di Torino* **45**, (1910); *N. Jahrb. Miner.* **1911**, II, 195); aus den Vereinigten Staaten von Amerika. A. F. Rogers (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 42). V. bei Bennisch (Schlesien) zuweilen mit mikroklin-ähnlicher Gitterstreifung. F. Kretschmer (*Z. prakt. Geol.* **25**, (1917) 117). Schlagfiguren und Streifungen: E. Weiss (*Z. d. Geol. Ges.* **29**, 208; *N. Jahrb. Miner.* **1877**, 831); E. Bauer (*N. Jahrb. Miner.* **1882**, I, 138); W. Cross (*Proc. Colorado Sc. Soc.* **1887**, 171; *N. Jahrb. Miner.* **1889**, II, 181). Die Zwillingsebene kann nicht als Gleitfläche nachgewiesen werden. R. Brauns (*Ann. Phys. Beibl.* **13**, 634; *N. Jahrb. Miner.* **1889**, I, 113; *J. B.* **1889**, 448). In Verwachsung mit einem Pyritwürfel aus Alaska. J. E. Pogue (*Z. Kryst.* **49**, 225; *C.-B.* **1911**, II, 298). Mkr. Schliffbilder: B. Granigg (*Met. Erz*

13, (1916) 169). Bleiglanzgruppe: J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* **14**, 1; *J. B.* **1894**, 77). Das amorphe trockne wird bei 5000 Atm. Druck in der Leere kristallinisch (metallglänzende ebene Flächen in einer dichten schwarzen M.), W. Spring (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 170; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 525); nicht [bei Ggw. von Luft und (?) W.] bei 6000 bis 8000 Atm. E. Jannettaz, Neel u. Clermont (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 53).

β) *Andere mechanische Eigenschaften.* — Härte 2.5. Leicht zu pulvern. D. des durch H_2S gefällten und geschm. 7.505. D. des Bleiglanzes 7.25 bis 7.7, Karsten; 7.766 (die geringern D. kommen Bleiglanz zu, der durch sd. W. teilweise oxydiert ist), J. B. Hannay (*Chem. N.* **67**, (1893) 291); $D.^{14.3}$ 7.226 bis 7.502, P. Pilipenko (*Bull. Acad. Péterb.* **1909**, 1113; *N. Jahrb. Miner.* **1912**, I, 390); des künstlichen nach (11) unter b, β) 7.48. Mourlot. — Aus der Aufschwemmung in W. läßt sich Bleiglanz durch Schütteln mit CCl_4, Bzl. oder Ae. vollständig in die Grenzschicht der beiden Fll. überführen, während beim Schütteln mit Paraffinöl oder Amylalkohol ein Teil auch in diese Mittel geht. W. Reinders (*Chem. Weekbl.* **10**, 700; *C.-B.* **1913**, II, 1097).

γ) *Thermisches.* — Amorphes leitet die Wärme schlecht, geschm. Bleiglanz sehr gut. F. Streintz (*Boltzmann Festschr.* **1904**, 196; *C.-B.* **1904**, I, 1434). Spez. Wärme von Bleiglanz: 0.05086 (13° bis 99°), Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129; *Pogg.* **53**, (1841) 60, 243); 0.0490 (16° bis 51°), Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/65) 289); bei 50° 0.04658, 100° 0.04720, 150° 0.04784, 200° 0.04823, 250° 0.04912. (Zunahme 6.8 %, Dulong'sche Konstante 5.85 bei 250°), G. Lindner (*Dissert. Erlangen* **1903**; *Sitzungsber. Erlangen* **34**, 217; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 602); nach Joly und Lindner sehr wechselnd (0.047 bis 0.054), sodaß das Joule-Neumann-Kopp'sche Gesetz nicht gilt, E. van Aubel (*Physikal. Z.* **5**, 636; *C.-B.* **1904**, II, 1366); 0.0500 (0° bis 100°) bis 0.0540 (bis 600°) für einen Bleiglanz mit 85.22 % Pb und 13.33 S, ber. aus den Wärmeinhalten 5.003 bzw. bis 32.40 cal./g. K. Bornemann u. O. Hengstenberg (*Met. Erz* **17**, (1920) 341). Die spez. Wärme wird in guter Uebereinstimmung mit der ber. gefunden; ist bei 0° bis 100° für krist. und geschm. PbS nahezu gleich, L. Rolla (*Gazz. chim. ital.* **43**, (1913), II, 545); für geschm. PbS 0.0529 (15° bis 100°), für einen großen Kristall 0.0557 (15° bis 100°), für Kristallpulver 0.061 bis 0.0699 (4 Bestt. bei 15° bis 182°), für gepreßtes 0.0600 bis 0.065 (4 Bestt. bei 15° bis 220°), für amorphes gefälltes 0.117 (15° bis 100°). Mit der Zunahme der spez. Wärme nimmt die el. Leitfähigkeit [vgl. S. 281] ab. Zwischen 100° und 110° treten Unstetigkeiten auf, die auf eine Umwandlung deuten. Streintz. Molekularwärme von Bleiglanz (C_p) bei tiefen Tempp. nach E. D. Eastman u. W. H. Rodebush (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 489):

T	63.8	66.6	70.0	73.1	75.9	78.8	81.7	84.6	87.4
C_p	7.71	7.96	8.09	8.34	8.40	8.63	8.80	8.88	9.07
T	90.1	96.9	100.0	105.3	109.2	111.8	114.3	121.9	124.2
C_p	9.12	9.45	9.59	9.68	9.70	9.84	9.88	9.98	10.10
T	131.3	133.6	142.3	149.1	155.0	161.7	168.4	175.3	180.0
C_p	10.33	10.34	10.64	10.61	10.90	10.84	10.95	11.24	11.13
T	182.3	196.6	196.7	197.6	198.7	235.0	237.0	280.7	282.7
C_p	11.17	11.40	11.50	11.45	11.48	11.80	11.86	12.01	12.16

— Beim Erhitzen verknistert Bleiglanz [ältere Angabe]; bei verhältnismäßig niedriger Temp.; schon bei 90° wird durch Gasentw. Lackmus gerötet. K. Friedrich (*Metall.* **6**, (1909) 169). Bleiglanz schm. bei starker Rotglut, Rodwell; bei 850° (mit dem Seger-Kegel gemessen) unter Zers., A. Brun (*Arch. phys. nat.* [4] **13**, (1902). 352; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 203); zwischen 930° und 940°, A. Lodin (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1164); bei 727°, R. Cusack (*Proc. Ir.*

Acad. **18**, (1898) 309); Freiberger bei 1112 ± 2°, W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 273); reiner bei etwa 1120°. Der Schmp. steigt mit dem Gehalt an S und sinkt mit ihm. K. FRIEDRICH (*Metall.* **5**, (1908) 52). Schmp. von künstlichem PbS (rein von MERCK) 1106°, W. TRUTHE (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 163); 1015°. J. GUINCHANT (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1224). — Verdampft [als solcher, FRIEDRICH u. LEROUX] bei höherer Temp. und sublimiert bei Luftabschluß in Würfeln von oft etwa 2 mm Kantenlänge, RODWELL; verflüchtigt sich weit leichter als PbO, schon bei 860° in hohem Grade (gef. im N-Strom 18% Gew.-Abnahme in 1 Stde.), F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* **3**, (1906) 441); in der Leere leicht, wenig über dem Schmp., H. C. JENKINS (*Chem. N.* **70**, (1894) 44); schon etwas über 600°, gibt ziemlich schnell Beschläge. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 1777). Bleiglanz dest. in der Leere bei 1200° schnell, ROBERTS-AUSTEN (*Chem. N.* **70**, (1894) 43); in der Leere bei 900° schnell. Sättigungsdruck bei 850° 2, 917° 4, 995° 17 mm. R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 145). Bleiglanz verflüchtigt sich sehr viel schneller als in der Leere im SO_2-, noch schneller im N-Strom, JENKINS; in SO_2 und in W.-Dampf weit mehr als in N oder in H, HANNAY; in SO_2 nicht schneller als in andern Gasen, ROBERTS-AUSTEN; besonders stark im W.-Dampf- und SO_2-Strom, als PbS,H_2O und PbS,SO_2 [?, S. 288], J. B. HANNAY (*Chem. N.* **69**, (1894) 270); im N-Strom, ROSE, ohne Schm. bei 860°, LODIN; bei 850° unverändert im CO_2-Strom, F. O. DOELTZ (*Metall.* **2**, (1905) 461); stark beim Durchleiten von Luft. ARMSTRONG (*Chem. N.* **70**, (1894) 44). Gew.-Verlust von 9 g Bleiglanz in 20 Sek. bei 1357° in SO_2 38.2%, in N 37.7; bei 1434° 50.2% in SO_2, 72.3 im N-Strom. ROBERTS-AUSTEN. Synthetischer Bleiglanz (86.52% Pb, 13.38 S) sublimiert von etwa 950° an in federigen Anhäufungen aus regulären Kristallen. BILTZ. — Sdp. des künstlichen 1085°. GUINCHANT.

δ) *Optisches und Magnetisches.* — Nach (1) unter b, α) bleigraue M., gepulvert rötlich-bleigrau; nach (9) braunschwarzes Pulver, getrocknet und in dünner Schicht ausgebreitet, bläulichgrau, A. LALLEMAND (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 13; *J. B.* **1876**, 140); so auch das nach (14) unter b, β) erhaltene kristallinische. SCHNEIDER. Die Tiefe der Farbe wird beim Fällen durch Natur und Menge der anderen Bestandteile der Lsg. beeinflußt. TH. EWAN (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 10; *C.-B.* **1909**, I, 944). Läßt in ganz dünnen Schichten bräunlich-gelbes Licht durch. L. HENRY (*Ber.* **3**, (1870) 353). — Reflexionsvermögen: J. KOENIGSBERGER (*Ann. Phys.* [4] **43**, (1914) 1205). Das Funkenspektrum hat im grünen Teil Linien, deren Wellenlängen mit denen des sekundären Spektrums des S zusammenfallen; am leichtesten nachweisbare: α (5665 bis 5509), β (5473 bis 5420), γ (5243 bis 5320), δ (5213 bis 5201). A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **119**, (1894) 68; *Chem. N.* **90**, (1904) 140; *Compt. rend.* **145**, (1907) 231). [An letzterer Stelle auch ultraviolettes und ultrarotes Spektrum.] — Magnetisches: Die Susceptibilität von Bleiglanz ist sehr klein, sodaß er für die Aufbereitung als nicht magnetisierbar anzusehen ist. F. STUTZER, W. GROSS u. K. BORNEMANN (*Met. Erz* **15**, (1918) 7).

ε) *Elektrisches.* — DE. 17.92. CH. B. THWING (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 286). — Bei Messung der el. Leitfähigkeit des Bleiglanzes ist der Uebergangswiderstand von der Stromzuleitung zu den Kristallflächen zu beachten, der wesentlich kleiner als bei Ag_2S ist, und die dadurch hervorgerufene Erwärmung. F. STREINTZ u. A. WESELY (*Physikal. Z.* **21**, (1920) 42). Bleiglanz leitet elektrisch ziemlich gut. G. CESARÒ (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 115; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 200). Die beobachtete [s. S. 116] Abhängigkeit des Widerstandes der Kristalle von der Stromstärke ist nur vorhanden, wenn die Leiter nicht unter genügend hohem Druck gegen die Kristallflächen gepreßt werden. [Vgl. a. FR. STREINTZ

(*Physikal. Z.* **13**, (1912) 673).] Verschwindet sie, so ist der Widerstand eines Würfels von 1 cm Länge 0.025 Ohm. F. STREINTZ u. A. WELLIK (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 845). Herst. guter Kontakte bei Widerstandsmessungen: A. WESELY (*Physikal. Z.* **14**, (1913) 76); P. COLLET (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1994 [I]). Widerstand zwischen —25° und +920° $\varrho_t = 0.000298\ (1 + 0.00501\ t)$. J. GUINCHANT (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1224). Widerstand eines gegossenes Stabes von 5.9 mm Durchmesser bei +20.7° 289.88 Mikroohm/cm, geringer bei niedrigerer Temp., in fl. Luft $^1/_4$. Zwischen —29.6° und +81.85° ändert sich der Widerstand proportional der Temp. Ein bei etwa —100° zu erwartender niedrigster Wert konnte nicht gef. werden. E. VAN AUBEL (*Compt. rend.* **135**, (1902) 734). Bei 10000 Atm. aus Bleiglanzpulver gepreßte Stifte haben bei niedriger Temp. eine Phase schlechter, bei höherer (bis zu 300°) eine guter Leitfähigkeit. Die beiden Phasen bestehen nebeneinander, sodaß die Leitfähigkeit jedesmal abhängt von der Anzahl der in der Volumeneinheit umgewandelten Moll. Ueber 300° wieder geringe Leitfähigkeit. FR. STREINTZ (*Physikal. Z.* **4**, (1903) 106; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 310). Gefälltes amorphes ist ein schlechter, geschm. ein guter, groß krist., Kristallpulver und gepreßtes mittlere von der Temp. beeinflußte Leiter. FR. STREINTZ (*Boltzmann-Festschr.* **1904**, 196; *C.-B.* **1904**, I, 1434). Die nach Abschalten des erregenden Stromes in entgegengesetztem Sinne auftretenden restlichen EMKK. nehmen mit der Zeit exponentiell ab. COLLET (I). Der Widerstand von Bleiglanz wächst in magnetischen Feldern, im schwachen proportional der Feldstärke, im transversalen mehr als im longitudinalen, wie bei den Metallen. C. W. HEAPS (*Phil. Mag.* [6] **24**, (1912) 813). Die el. Leitfähigkeit ist Elektronenleitung. Das beweist schon die geringe Dissoziationswärme (etwa 100) des Bleis. J. KÖNIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 179); J. KÖNIGSBERGER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 103). — Bei Verwendung von Bleiglanz als Detektor [natürlicher und künstlich sensibilisierter dafür, P. COLLET (*Compt. rend.* **163**, 90; *C.-B.* **1916**, II, 713)] tritt geringe Zers. ein. M. J. HUIZINGA (*Akad. Amst.* **27**, (1919) 733). — Potential von Bleiglanz gegen n. KCl 0.38 Volt; bei einer andern Probe gegen n. H_2SO_4 0.32, n. NaOH 0.11, n. KCl 0.28, n. NaS —0.19 Volt. In Na_2CO_3-Lsg. zerfällt Bleiglanz als Kathode [s. a. S. 139] mechanisch etwas längs der Spaltflächen, wird chemisch wenig angegriffen. Als Anode [s. a. S. 137] bedeckt er sich zuerst mit $PbSO_4$ und unter Umständen auch PbO_2 und nimmt merklich an Gew. zu. R. C. WELLS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **22**, (1912) 314). Der Austausch des S gegen H an der Oberfläche erfolgt (wie bei den Sulfiden im allgemeinen) (bei natürlichem und gefälltem PbS) schnell, wie Messungen am Quadrantelektrometer zeigen. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 149).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *In der Hitze* und *am Licht.* — Dissoziiert im el. Ofen teilweise. MOURLOT. Wird (in dünner Schicht frisch erzeugt) am Licht durch Oxydation weiß, namentlich bei Ggw. von Oelen. Blaue Strahlen wirken fast ebenso stark, gelbe teilweise, violette bedeutend weniger, rote nicht. D. S. PRICE (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, (1865) 246). Das Bleichen der dünnen Schicht, die durch Einw. von H_2S auf Bleiweiß entsteht und $Pb(OH)_2,PbS,4PbCO_3$ ist, am Tageslicht verlangt die Ggw. von Feuchtigkeit. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 648).

β) *Sauerstoff* und *Bleioxyd.* — S. a. bei der Gewinnung des Pb [S. 28ff., 34ff., sowie Nachträge] und beim System Pb-S-O [S. 289]. Gefälltes feuchtes nimmt beim Trocknen an der Luft O auf (bei 50° bis 0.008%, bei 100 bis 120° bis 0.2%) und bildet $PbSO_3$. Entwickelt beim Erhitzen auf 125° bis 150° an der Luft SO_2. Einmal verglimmte es in der Wärme. RODWELL. Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ durch wss. SrS gefälltes entzündete sich beim Trocknen bei 40° bis 50°, als es annähernd trocken war, und brannte 1 Stde. fort, bis es in $PbSO_4$ verwandelt war. ANTHON (*Repert.* **59**, (1832) 250).

In lufthaltigen Röhren und in saurer Fl. bildet sich bei 150° bis 200° spärlich H_2S. BÖHM. — Verliert bei gelindem Glühen an der Luft den meisten S als SO_2, während Pb (ungefähr die Hälfte der Gesamtmenge) und $PbSO_4$ zurückbleiben. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* **55**, (1833) 441). Bleiglanz ist schwierig zu rösten [s. a. weiter unten die Einw. von PbO auf PbS, sowie bei $PbSO_4$ die Einw. auf PbO], weil er leicht zusammensintert [infolge des sich abscheidenden Pb, K. FRIEDRICH (*Metall.* **6**, (1909) 169)] und in dunkler Glühhitze ins Erglühen gerät, wobei ein Gemenge von PbO und $PbSO_4$ hinterbleibt, aus dem SO_3 selbst beim Schm. nicht ausgetrieben werden kann. F. JANDA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1895) 234). Erwärmt man im Schiffchen auf höchstens 450° (besser nur bis 250°) und leitet Luft darüber, so entsteht überwiegend $PbSO_4$, dessen B. bei genügend großer Oberfläche und hinreichender Zeit bis zu Ende verläuft. Mit steigender Temp. nimmt die Rk.-Geschwindigkeit zu und steigt die Menge des SO_2 gegenüber SO_3 bis 65 : 35 % des verbrannten S bei 760°. Darüber beginnt die „Rk." [Einw. von $PbSO_4$ auf PbO]. Die B. von $PbSO_4$ wird durch schon entstandenes $PbSO_4$ oder PbO begünstigt. Die „Rk." läßt sich bei 800° durch Beimengung fremder Stoffe ($CaSO_4$,CaO) vermeiden. F. DEMPWOLFF (*Met. Erz* **11**, (1914) 622). Beim Schm. von Bleiglanz im Schachtofen erfolgt [entgegen sonstigen Ansichten] die Umsetzung $24PbS + 22O_2 = 17Pb + [2(PbO,PbS) + PbSO_4]$ (Schlacke) + $[2(PbS,SO_2) + 17SO_2]$ (Bleirauch); beim Ueber- und Durchleiten überschüssiger Luft über und durch die Schmelze die Rk. $2PbS + 3O_2 = Pb + PbSO_4 + SO_2$. J. B. HANNAY (*Chem. N.* **69**, (1894) 195). PbS und PbO schm. unzers. zusammen, DÖBEREINER (*Schw.* **17**, (1816) 248); nur, wenn PbO schon ein anderes Metallsulfid, wie ZnS oder FeS, gel. enthält; zers. sich wechselseitig ohne zusammenzuschm. Bei 1 Mol. PbS : 2 Mol. PbO erhält man nur SO_2 und Pb. Bei Ueberschuß von PbO bleibt dieses unzers. über dem Pb; bei Ueberschuß von PbS entsteht ein niedrigeres Bleisulfid. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 262). Beim Erhitzen auf 710° im N-Strom bildet sich aus 1 Mol. PbS und 2 Mol. PbO tatsächlich 1 Mol. SO_2. A. LODIN (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1164). Es entsteht die Verb. PbO,PbS als Grundbestandteil der Bleischlacke. J. B. HANNAY (*Chem. N.* **70**, (1894) 43). PbO wirkt beim Erhitzen nach $5PbO + PbS = PbO,PbSO_4 + 4Pb$. In einem innigen Gemenge von 4 Mol. PbO und 1 Mol. PbS geht im luftleeren geschlossenen Rohr die Rk. bei 670° bis 680° in 6 Stdn. nicht zu Ende. Ein Gemenge von 1 Mol. PbO mit 4 Mol. PbS liefert im Druckrohr bei 660° Gas und nach dem Evakuieren bei 750° einen Druck, der schnell (in 42 Min.) auf 35 mm und dann langsam (in 460 Min.) auf 83 mm steigt. Die Umwandlung erfolgt offenbar schon in sd. wss. Lsg. W. REINDERS mit F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 227). Bei der Bleiarbeit s. a. unter $PbSO_4$] können sich 4 univariante Gleichgewichte einstellen:

1. $PbS + PbSO_4 \rightleftharpoons 2Pb + 2SO_2$, 2. $PbS + 2PbO \rightleftharpoons 3Pb + SO_2$,
3. $PbS + 3PbSO_4 \rightleftharpoons 4PbO + 4SO_2$, 4. $Pb + PbSO_4 \rightleftharpoons 2PbO + SO_2$.

Erhitzen von PbS, $PbSO_4$ und Pb führt bei 600° bis 800° schnell zu dem Gleichgewicht 1., während Erhitzen von PbS, PbO und Pb andere SO_2-Drucke bei denselben Tempp. gibt wie die Umkehrung der Rk. durch Abkühlung, weil wahrscheinlich eine an PbO gesättigte $PbSO_4$-Lsg. entsteht, die mit festem PbO im Gleichgewicht steht. Dagegen liefert Erhitzen von PbS, $PbSO_4$,PbO bei SO_2-Drucken bis zu 1 Atm. und Erhitzen von PbO und $PbSO_4$ keine besonderen neuen Gleichgewichte. Trägt man als Abszissen die Tempp., als Ordinaten die Reaktionsdrucke des SO_2 auf, so erhält man in der Koordinatenebene 4 verschiedene Felder, in denen sich folgende Rkk. abspielen [die stabilen festen Prodd. sind cursiv gedruckt]:

Feld

I. a) $2Pb + 2SO_2 = \mathit{PbSO_4} + \mathit{PbS}$
   b) $7Pb + 5SO_2 = 2[PbO,PbSO_4] + 3\mathit{PbS}$
   c) $3Pb + SO_2 = 2PbO + \mathit{PbS}$

Feld

II. { a) $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$
b) $7Pb + 5SO_2 = 2[PbO,PbSO_4] + 3PbS$
c) $3Pb + SO_2 = 2PbO + PbS$

III. { a) $2PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$
b) $2[PbO,PbSO_4] + 3PbS = 7Pb + 5SO_2$
c) $3Pb + SO_2 = 2PbO + PbS$

IV. { a) $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$
b) $2[PbO,PbSO_4] + 3PbS = 7Pb + 5SO_2$
c) $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$

Es reagieren also nicht miteinander in I. $PbSO_4$ und PbS, in II. (PbO, $PbSO_4$) und PbS, in III. PbO und PbS. Zu diesen stabilen Prodd. führt auch die Einw. von SO_2 auf PbO; aus a) und b) in I. folgt durch Eliminieren des Pb die abgeleitete Rk. $4SO_2 + 4PbO = 3PbSO_4 + PbS$. Aus III. ergibt sich: $PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$, die Rk., der die Hauptrolle beim Huntington-Heberlein-Verf. [S. 33, 36] zugeschrieben wird. Soll dagegen die Röstreaktionsarbeit nicht PbO, sondern Pb liefern, so muß man die Erhitzung innerhalb des Feldes III. vornehmen; also entweder sehr hohe Tempp. anwenden (wegen der Flüchtigkeit der Sulfide nicht rätlich) oder durch Evakuieren oder Ueberleiten eines indifferenten Gases den Druck des SO_2 niedrig halten. Die Metallphase besteht nicht aus reinem, sondern aus mit PbS gesättigtem Pb. Nach den Gleichgewichtsdrucken von SO_2 ber. sich die Rk.-Wärme $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$ für 1 Mol. Pb bzw. SO_2 bei 615° bis 723° zu 34330 bis 40360 cal., aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe zu 41200. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Metall.* 4, (1907) 455; *Ber.* **40**, (1907) 2185, 2194); R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle*, *Halle* **1909**, 174). Es wird nicht klar, welche Gleichgewichte bestimmt wurden, und welche Phasen nebeneinander beständig sind. REINDERS (214). Erhitzt man ein Gemenge von $PbSO_4$ mit PbS unter Luftverdünnung, so stellen sich mit zunehmender Entziehung von SO_2 nacheinander folgende monovariante Gleichgewichte ein: 1. PbS-$PbSO_4$-PbO,$PbSO_4$ (bei 680° und 280 mm), 2. Pb_a-PbS-PbO,$PbSO_4$ (bei 790° und 233 mm), 3. Pb_b-PbO,$PbSO_4$-2PbO,$PbSO_4$ (bei 789° und 98 mm), 4. Pb_c-2PbO,$PbSO_4$-3PbO,$PbSO_4$ (bei 789° und bis 28 mm), 5. Pb_d-3PbO,$PbSO_4$-PbO (bei 790° und bis 13 mm). Die Bleiphase enthält noch etwas PbS, die damit gesättigte Lsg. von Pb_a bei 680° 2.5 %, die von Pb_b bis Pb_d immer weniger. Der Rest des S entweicht vollständig bei 780° und 23 mm. Für mittlere Tempp. gelten die Gleichungen $PbS + 7PbSO_4 = 4(PbO,PbSO_4) + 4SO_2 - 4 \times 38.39$ WE. und $6PbS + 4(PbO,PbSO_4) = 14Pb + 10SO_2 - 10 \times 54.324$ WE., also $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2 - 99.543$ WE. Aus PbS 19.360 WE., $PbSO_4$ 216.210, SO_2 70.170 ber. sich −95.230 WE. REINDERS (Verss. mit F. GOUDRIAAN) (229). Die Röstrkk. sind unvollständig und großenteils unrichtig angegeben. Bei sämtlichen meßbaren Gleichgewichten ist PbS im Bodenkörper. Am beständigsten sind die mit der Metallphase, PbS und einer O-haltigen Phase als Bodenkörper. Sehr labil scheinen die nicht beobachteten univarianten Gleichgewichte zu sein, bei denen die Metallphase neben 2 O-haltigen Bodenkörpern und Gas auftritt. Die Gasatm. enthält neben SO_2 stets PbS-Dampf in nicht zu vernachlässigender Menge. R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* **105**, 145; *C.-B.* **1919**, IV, 8). Die Gleichgewichte sind falsch. Es ist irrig, daß alle monovarianten Gleichgewichte zwischen den 7 Phasen Pb; PbS; PO; $PbSO_4$; PbO,$PbSO_4$; 2PbO,$PbSO_4$; 3PbO,$PbSO_4$ und SO_2 sowie alle Quintupelpunkte stabil und unmittelbar meßbar sind. Der Quintupelpunkt der Phasen Pb; PbS; $PbSO_4$; PbO,$PbSO_4$ und SO_2 liegt bei 1269° und 84 Atm., ist also ohne wirkliche Bedeutung. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1919) 52; *C.-B.* **1920**, I, 698). [S. a. unter Pb, S und O.] — Elektrol. entw. O führt in PbO_2 [s. S. 215] über. LUCKOW; STEIGELMANN. — Ozon oxydiert zu $PbSO_4$. MAILFERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186). [Dies ergeben schon die Beobachtungen von SCHÖNBEIN, s. ds. Handb. I, 1, 42.]

γ) *Wasserstoff, Wasser* und *Hydroxyde.* — H zers. bei stärkerer Glühhitze in H_2S und Pb, DESCOTILS; nicht, H. ROSE, weil die Hitze zu schwach war, DESCOTILS; macht das bei 100° getrocknete PbS kristallinisch [s. (12) unter b, β), S. 278] und nimmt 1.33% S fort. RODWELL. — Beim Glühen im Wasserdampfstrom verdampft ein Teil des PbS unzers.; ein anderer entwickelt etwas H und SO_2, während PbS mit Pb und PbO zurückbleibt, DESCOTILS; PbS entwickelt H_2S und bedeckt sich mit einer dünnen Pb-Haut. Zuerst entstehen H_2S und PbO. Dieses zers. sich mit dem übrigen PbS in Pb und SO_2, wodurch wieder ein Teil des H_2S zers. wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 381). Man erhält viel H_2S und einen zusammengeschm. Rückstand. PATTINSON (*Schw.* 56, (1819) 201). — Löslichkeit in W. bei 18° (10^{-6} Mol. in 1 l): Bleiglanz von Freiberg 1.21, künstlicher 1.21, durch Umwandlung von gefälltem erhaltener 1.18, gefälltes 3.60, WEIGEL (*Nachr. Götting.* 1906, 525; *Z. physik. Chem.* 58, 293; *C.-B.* 1907, I, 794); bei 16° bis 18° 5.5, W. BILTZ (*Z. physik. Chem.* 58, 288; *C.-B.* 1907, I, 1151); (aus $PbCl_2$ durch Na_2S gefällt; RaD Indikator) bei 25° zu 3×10^{-4} g/l, G. v. HEVESY u. F. PANETH (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 323); bei 25° (vollständige Dissoziation angenommen) 5.1×10^{-8} g-Mol./l. J. KNOX (*Trans. Faraday Soc.* 4, (1908) 48). Die Best. der Löslichkeit aus der Leitfähigkeit führt zu falschen Ergebnissen. BRUNER u. ZAWADZKI. [S. die Lsgg. in wss. H_2S unter δ).] — KOH ändert beim Kochen wenig. J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 52, (1900) 480).

δ) *Stickstoff-* und *Schwefelverbindungen.* — L. in mäßig starker HNO_3 unter Entw. von NO und Abscheidung von S. Rauchende oxydiert heftig zu $PbSO_4$. [Aeltere Angabe.] — L. in wss. H_2S zu 3.1×10^{-5} $Pb^{··}$-Ionen in einer gegen $H^·$ molaren und bei etwa 25° mit H_2S gesättigten Lsg. Löslichkeitsprod. 3.4×10^{-28} (Gleichgewichtskonstante 3.1×10^{-6}). L. BRUNER u. J. ZAWADZKI (*Anz. Akad. Krakau* 1909, 267; *Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 145). Ionenkonz. bei 25° 5.1×10^{-8} g-Ionen/l, Löslichkeitsprod. $[Pb^{··}]$ $[S'']$ = 2.6×10^{-15}. KNOX. L. in gesättigtem H_2S-W. bei 25° zu 1.5×10^{-4} g/l. VON HEVESY u. PANETH. — L. in n. NaSH zu 2.9×10^{-5} $Pb^{··}$-Ionen. I. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* 25, 46; *C.-B.* 1898, I, 549). Die Werte, die sich aus der EMK. einer PbS-Elektrode in NaSH-Lsg. bei Annahme ihrer umkehrbaren Funktion als Bleielektrode zweiter Art ergeben, stehen in schroffem Widerspruch zu jeder Erfahrung, G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 64), L. BRUNER u. J. ZAWADZKI (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 145), weil die PbS-Elektrode tatsächlich sich wie eine Edelmetallelektrode verhält. Löslichkeit in 1 Mol. NaSH-Lsg., die mit PS und H_2S bei 1 Atm. und Zimmertemp. gesättigt ist, 2.58×10^{-21} $Pb^{··}$-Ionen. P. P. LEBEDEW (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 895). Löslichkeitsprod. 6.7×10^{-30}. ROLLA. — $(NH_4)_2S$ verändert bei 200° in 8 Stdn. nicht. VL. STANEK (*Z. anorg. Chem.* 17, 114; *J. B.* 1898, 393). — SO_2 bildet wenig PbS_2O_3, viel $PbSO_3$ und S, wobei H_2S entweicht. A. GUEROT (*Compt. rend.* 75, 1276; *J. B.* 1872, 176). Wss. SO_2 zers. nicht. [Aeltere Angabe.] — Konz. H_2SO_4 verhält sich ähnlich wie gegen ZnS. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 14, 176; *J. B.* 1898, 403). Der Umsetzung des Bleiglanzes durch verd. H_2SO_4 [Tabellen im Original] zu $PbSO_4$ und H_2S scheint ein langsames Lösen voraufzugehen, das vielleicht durch allmähliche Hydrolyse verursacht wird. F. ROSENKRÄNZER (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 319; 88, (1914) 452). — $KHSO_4$ entw. beim Zusammenreiben mit Bleiglanz lebhaft H_2S. E. JANNETTAZ (*Compt. rend.* 77, (1873) 838; 78, (1874) 852; *J. B.* 1873, 940; 1874, 996). $CaSO_4$ setzt bei 400° um zu $PbSO_4$ und CaS, A. D. CARMICHAEL (*Engl. Pat.* 17580 (1902)); wirkt bei 400° bis 1100° in der Muffel, auch im CO_2- und N-Strom, nicht oder sehr unwesentlich. Bei Zutritt der Luft entstehen PbO und $PbSO_4$ nur infolge Abröstung des Bleiglanzes. F. O. DOELTZ (*Metall.* 2, (1905) 461). $Fe_2(SO_4)_3$ führt bei längerm Kochen quantitativ in $PbSO_4$ über unter Abscheidung

von S und B. von $FeSO_4$. J. HANUS (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 11); ST. H. EMMENS (*Monit. scient.* [4] **7**, (1893) II, 406). [Andere Sulfate s. unter η).]

ε) *Halogene* und *ihre Verbindungen.* — Cl zers. in der Kälte nicht, in der Hitze langsam und unvollständig in S_2Cl_2 und zurück bleibendes $PbCl_2$. H. ROSE (*Pogg.* **42**, (1837) 540). Seine Menge beträgt 114.68 %, FELLENBERG (*Pogg.* **50**, (1840) 73). Cl zers. Bleiglanz beim Schmp. des $PbCl_2$ schneller und vollständiger als Br, beide quantitativ. E. SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 158, 171). J reagiert auf künstliches PbS beim Mischen der trocknen Pulver äußerst lebhaft, sogar augenblicklich unter beträchtlicher Erhöhung der Temp. Auch in Ggw. von W. und anderen Lösungsmitteln des J ist die Zers. schnell. Bleiglanz wird langsam in der Kälte, in kurzer Zeit in der Hitze und in Ggw. von W. zers. $PbSO_4$ entsteht nicht. E. FILHOL u. J. MELLIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **22**, (1871) 58). — Unl. in HFl. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 681). L. in konz. HCl unter H_2S-Entw. als $PbCl_2$. Königswasser zers. leicht zu $PbSO_4$ und $PbCl_2$. [Aeltere Angaben.] Es oxydiert schneller als HNO_3, wohl weil $PbCl_2$ weniger dissoziiert als $Pb(NO_3)_2$. W. C. MOORE (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1095, 1098). Ll. in HBr und in HJ. LEHNER. HJ, D. 1.7, zers. Bleiglanz unter heftigem Aufbrausen, verdünntere beim Erwärmen [erst nach mehrmaliger Behandlung, W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1900)] quantitativ. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 43). Schneller und sicherer oxydiert Königswasser. HAMPE. — Swl. in geschm. NaCl (Steinsalz), auch bei den höchsten Tempp. H. HOUBEN (*Metall.* **9**, (1912) 592). Geschm. Alkali- und Erdalkalihalogenide greifen Bleiglanz nicht an, erlauben aber seine elektrol. Reduktion. Letzteres gilt auch von geschm. $ZnCl_2$ oder $PbCl_2$, ersteres nicht. CL. P. TOWNSEND (*D. R.-P.* 182478, 16. 3. 1906). Die Chloride des Mg, Al, Zn, $Sn^{\cdot\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, Ag, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ im zugeschm. Rohr wirken in Ggw. von etwas W. bei 160° schnell durch doppelte Umsetzung (Ag und Hg) oder Verb. Reibt man fein gepulverten Bleiglanz und mit W. oder A. befeuchtetes $HgCl_2$ zusammen, so tritt Erwärmung ein, einige Teile werden weiß, und es kann sich $HgCl_2$ verflüchtigen. Bei gelindem Erhitzen entsteht wahrscheinlich in A. unl. $3PbS,4HgCl_2$ [s. ds. Handb. V, 2, 1226]. $ZnCl_2$ löst PbS bei etwa 200°; bei großem Ueberschuß des ersteren bildet sich $ZnCl_2,PbS$ [s. dieses]; bei Ueberschuß an PbS entstehen gelbe und zuletzt schwarze MM., die an A. oder W. nichts abgeben. A. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1666). Wss. $PbCl_2$ löst Bleiglanz. H. ECKENROTH (*Pharm. Ztg.* **40**, (1895) 528). [Andere Chloride s. unter η).] — Alkalihypochlorit im Entstehungszustande oxydiert in der Hitze zu PbO_2 [s. S. 215]. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN. — KJO_3 in Ggw. von HCl oxydiert unter B. von $PbCl_2$ $^1/_3$ des S zu H_2SO_4, während $^2/_3$ als S abgeschieden werden. R. S. DEAN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1134). — S_2Cl_2 zers. bei 250°. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 289; *J. B.* **1898**, 395). $SOCl_2$ führt Bleiglanz bei 150° bis 175° im geschlossenen Rohr in $PbCl_2$ unter B. von SO_2 und S_2Cl_2 über. H. B. NORTH u. C. B. CONOVER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **40**, (1915) 640).

ζ) *Kohlenstoff* und *seine anorganischen Verbindungen.* — Weißglühen im Kohlentiegel bildet (unter Verflüchtigung von CS_2) zuerst Pb_2S, dann Pb_4S [?]. FOURNET. — CO und CO_2 zers. nicht beim Glühen. [Aeltere Angabe.] PbS verliert in CO bei Rotglut 0.5 % S unter B. einer zusammenhängenden kristallinischen M., bei Weißglut noch etwa 0.4 % S (als CS_2) unter B. glänzender Würfel. RODWELL. CO_2 oxydiert Bleiglanz (gegen 800°). A. LODIN (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1164). — Das Gemenge mit $^1/_2$ T. Na_2CO_3 liefert beim Glühen in einer Porzellanretorte 53 % Pb, unter B. einer leichtflüssigen Schlacke, die aus PbS, Na_2S und viel $PbSO_4$ besteht, im offenen Tiegel 63 % und bei langsam gesteigertem,

lange anhaltendem Erhitzen in einem flachen Gefäße 75 bis 80 % Pb, da das sich an der Luft bildende PbO das noch im Na_2S gel. PbS zers. Bei 4 T. Na_2CO_3 auf 1 T. Bleiglanz ist auf diese Weise die Ausscheidung des Pb vollständig. KNO_3 kann den Luftzutritt vertreten. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **33**, (1826) 156). — KCN in gesättigter Lsg. mit 6 T. KOH auf 16 W. löst Bleiglanz aus Einsprengungen in Fahlerz heraus. J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **52**, (1900) 488).

η) *Metalle* und *ihre Verbindungen*. — Ca im Gemenge mit Bleiglanz liefert beim Entzünden mit einer Mischung von CaO_2 und BaO_2 Blei und eine graue M. (xCaS,yPbS?), die mit Säuren H_2S entw. und Pb in Lsg. schickt. F. M. PERKIN (*El. Rev. N. Y.* **50**, (1907) 1060; *Trans. Faraday Soc.* **3**, (1908) 115). CaH_2 gibt bei starkem Erhitzen eine ähnliche Rk., bei der nur ein kleiner Teil des Pb sich am Boden des Tiegels sammelt, während der größte durch die M. zerstreut bleibt oder sich mit CaS verbindet. F. M. PERKIN u. L. PRATT (*Trans. Faraday Soc.* **3**, (1908) 183). BaO oder CaO zers. beim Weißglühen im Kohlentiegel teilweise. BERTHIER. Schmelzen mit CaO + C zers. bis zu 70 % in CaS und Pb. Der Rest PbS bildet mit CaS homogene Lsgg. oder Verbb., die nicht entschwefelt werden. W. MENZEL (*Met. Erz* **10**, (1913) 193). [S. a. S. 35.] CaC_2 reduziert im el. Ofen unter Verflüchtigung des Bleis. GEELMUYDEN (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1026). — Glas (geschm.) löst PbS leicht und reichlich und scheidet es beim langsamen Erkalten in Würfeln (Boratglas) oder in der gewöhnlichen Kombination aus unter Schwarzfärbung des Glases. E. GRIESHAMMER (*Sprechsaal* **43**, (1910) 165). — Einw. von $MgCl_2$ und andern Chloriden s. unter ε). — $Pb(NO_3)_2$-Gemisch verglüht bei 40° bis 50°. — Fe scheidet aus PbS, auch aus dem in Na_2S gel., das Pb fast vollständig ab. 10 T. PbS, 20 T. trockenes Na_2CO_3 und 2 bis 3 T. Fe geben 77 bis 80 % Pb. BERTHIER. — Fe_2S_7, Cu_2S und Ag_2S bilden in den Schmelzen eutektische Gemenge ohne wesentliche Entstehung von Mischkristallen. K. FRIEDRICH (*Metall.* **4**, (1907) 479, 671). [Näheres bei jenen Metallen.] — Cu setzt beim Zusammenschm. um in Cu_2S und Blei. MEISSNER bei W. GUERTLER (*Met. Erz* **17**, (1920) 193). CuO liefert beim Glühen SO_2, Cu und eine aus Cu_2O und PbO bestehende Schlacke. KARSTEN (*Schw.* **66**, (1832) 400). Aus Cuprisalzlsg. schlägt frisch gefälltes PbS Cu_2S nieder. ANTHON. Aus $CuSO_4$-Lsg. (z. B. 1.25 %ig.) scheidet Bleiglanz schon bei gewöhnlicher Temp. CuS ab, das mit überschüssigem $CuSO_4$ in Cu_2S übergeht. E. G. ZIES, E. T. ALLEN u. H. E. MERWIN (*Econ. Geol.* **11**, (1916) 407; *N. Jahrb. Miner.* **1918**, 277). CuCl in NaCl-Lsg. bzw. verd. $CuCl_2$-Lsg. setzen zu $PbCl_2$ und Cu_2S bzw. CuS um. Letztere werden durch überschüssiges $CuCl_2$ oxydiert. Das gebildete CuCl löst sich teils in $CuCl_2$ unter Braunfärbung auf, teils findet es sich im Nd. und schützt diesen vor der oxydierenden Wirkung des $CuCl_2$. Sind dagegen Körper, die (wie HCl oder NaCl) das CuCl leicht lösen, vorhanden, so wird das durch CuCl nicht mehr geschützte Cu_2S fast vollständig zu CuCl und SO_3 oxydiert. Nur ein Teil des S bleibt zurück. F. RASCHIG (*Ber.* **23**, 697; *J. B.* **1884**, 432). — Ag_2O liefert beim Erwärmen mit wenig W. einen PbO enthaltenden Rückstand. D. VITALI (*L'Orosi* **13**, (1890) 335; *C.-B.* **1891**, I, 14; *J. B.* **1891**, 608). Aus Ag-Salzlsgg. wird Ag_2S durch frisch gefälltes PbS abgeschieden. ANTHON. $AgNO_3$ setzt sich mit PbS um. BALLING (*Chem. Ztg.* **5**, (1881) 80). — Au aus $AuCl_3$-Lsg. wird auf PbS niedergeschlagen. W. SKEY (*Chem. N.* **23**, 232; *J. B.* **1871**, 344). — Pt wird gegen 1000° stark angegriffen. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* **3**, (1906) 441). $PtCl_4$ wird sehr langsam reduziert. SKEY.

ϑ) *Organische Verbindungen*. — Citronensäure (konz. Lsg.) zers. Bleiglanz schon in der Kälte, sd. KJ-haltige vollständig unter Abscheidung

gelber glänzender Flocken von PbJ_2. H. C. BOLTON (*Chem. N.* **38**, (1878) 168; *Ber.* **13**, (1880) 732, 729). — CS_2 löst aus Bleiglanz 8.7% Schwefel. JOHNSTON bei RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 1875, 2. Aufl.). Ist nicht zu erklären. In 60 Stdn. werden gel. aus Bleiglanz von Freiberg 0.0296% S, aus feuchtem durch H_2S gefälltem PbS 0.380. ED. JORDIS u. E. SCHWEIZER (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 577). — PbS adsorbiert beim Fällen Mannit, Glukose und Weinsäure nicht; von Salicin 0.984%, Codein 2.12, Amygdalin 4.18, Kaffein 4.5. L. ROSENTHALER (*Arch. Pharm.* **245**, (1907) 259). [Dort auch andere Literatur.]

e) *Zusammensetzung.*

		PROUST.	VAUQUELIN.	J. DAVY.	BERZELIUS.	RÖSSLER.	THOMSON.	SCHILLING.
Pb	86.56	86	86.23	86.6	86.64	86.32	85.13	85.70
S	13.44	14	13.77	13.4	13.36		13.02	14.09
PbS	100.00	100	100.00	100.0	100.00		98.65	99.79

Bleiglanz aus Durham, Summe mit 0.50% Fe, THOMSON (*Edinb. phil. J.* **1829**, 256); aus Clausthal. SCHILLING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 281; *J. B.* **1861**, 970). — Weitere Analysen von Bleiglanz: SANDMANN (*Ann.* **89**, 371; *J. B.* **1854**, 809); KERL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 391; *J. B.* **1861**, 970); v. HAUER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **13**, 595; *J. B.* **1863**, 796); SEIDEL (*N. Jahrb. Miner.* **1864**, 855; *J. B.* **1864**, 827); KROEBER (*Phil. Mag.* [4] **29**, 9; *J. B.* **1865**, 867); FR. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, 142; *J. B.* **1873**, 940); C. RAMMELSBERG (*Ber.* **7**, 544; *J. B.* **1874**, 996); F. M. LYTE (*Chem. N.* **30**, 293; *J. B.* **1874**, 996); U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* **19**, (1889) 545; *J. B.* **1890**, 469); D. FOURNIER (*Revue gén. Chim. pure appl.* **6**, 77; *J. B.* **1903**, 851); C. F. EICHLEITER u. O. HACKL (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **65**, (1915) H. 4; *Mont. Rdsch.* **10**, (1918) 51) sowie bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*) und in den andern Handbüchern der Mineralogie. — Bleiglanz von Pierrefitte zeigt im Funkenspektrum die Ag-Linien deutlich, außerdem durch die letzten Linien Cu, Sn, Fe, Ca, Mg, Sb und Bi. A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 231). — Chloride finden sich öfter in geringern Mengen. E. MURMANN (*Oesterr. Chem. Ztg.* **6**, (1903) 433). — An Se 0.47% im Bleiglanz aus der Grube Trudak im Altai, P. PILIPENKO (*Nachr. Tomsker Univ.* **1906**; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 368); 1.17% ebendaher (auch 1.28 Cu), 1.23 aus der Syrjanowskij-Grube. P. PILIPENKO (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, 1113; *N. Jahrb. Miner.* **1912**, I, 390). — Bi zu 0.1 bis 0.2% im Bleiglanz von Rosas (Sulcis, Sardinien). C. RIMATORI (*Atti dei Linc.* [5] **12**, (1903) I, 263). — Zn häufig vorhanden; z. B. 1.09% Zn in einem Bleiglanz vom Silberberg bei Bodenmais (bayer. Wald) (84.16 Pb). J. THIEL (*Sitzungsber. Erlangen* **24**, (1892) 57); 3.55% ZnS in dem des Monte Arco (Elba), E. MANASSE (*Atti Soc. Tosc.* **28**, 118; *Z. Kryst.* **55**, (1915) 315); 12.90% Zn (59.56 Pb, 17.25 S, 0.08 Ag+Au, neben As,Sb,Cu,Bi,Fe) in einem aus dem mittleren China. W. R. SCHOELLER (*J. Soc. Chem. Ind.* **32**, (1913) 518). — Gehalt an Sn in Přibram 0.02 bis 0.20%, unabhängig von der Fundtiefe. A. HOFMANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, (1906) Nr. 10; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, I, 40). — $PbCO_3$ (12.95%) ist im Bleiglanz (77.90 PbS, 0.138 Ag_2S, 0.74 CuS) von Rosseto bei Rio (Elba) anzunehmen. N. TARUGI u. A. CALAMAI (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) I, 366). — Ag auf den St. Kreuzer Erzgängen 0.04 bis 0.14%, R. KRAEMER (*Mitt. geol. Landesanst. Els.-Lothr.* **8**, 449; *N. Jahrb. Miner.* **1915**, I, 331); in Přibram 0.31 bis 0.65, meist etwa 0.5%, unabhängig von der Fundtiefe, HOFMANN; besonders hoch (0.74%) in Uskela, Schweden. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* **32**, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, II, 36). Das Ag kommt in manchen Bleiglanzen als Ag_2S vor; unter 0.2% Ag_2S Grenze der festen Lsg., unter 2.70% keine autektische Mischung. A. E. NISSEN u. S. L. HOYT (*Econ. Geol.* **10**, 172; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, II, 156).

Künstliches PbS des Handels zeigte u. Mk. kein einheitliches Gefüge, K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* **2**, (1905) 536); ein gepulvertes ergab 78.2% Pb, ein geschm. 86.4. F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* **78**, (1912) 259).

C[2]. *Kolloides Bleisulfid.* — 1. Unter gewissen Bedingungen setzt sich das PbS aus Lsgg. nur langsam ab, namentlich, wenn wenig Salze und besonders wenig Alkali zugegen und die Lsgg. sehr verd. sind. Die Färbung hat in alkal. Lsgg. einen braunen Ton, der in Ggw. von neutralen Salzen, noch mehr in der von Carbonaten oder Bicarbonaten, grauer wird. M. LUCAS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 40). Die Farbtiefe der aus alkal. Bleilsgg. durch Na_2S erhaltenen Fll. wird durch die Natur und Menge der andern Bestandteile beeinflußt. TH. EWANS (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1909) 10). — 2. Durch Dialyse aus sehr verd. mit etwas Essigsäure versetzter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. C. WINSSINGER (*Bull. Acad. Belg.* [3] **25**, 390; *J. B.* **1888**, 289). — 3. Einw. von H_2S auf $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Pepton Witte, Eiereiweiß, Stärkekleister, Sirupus simplex. R. MENEGUZZI (*Arch. Farmacol.* **20**, (1915) 67; *C.-B.* **1916**, I, 25).

— 4. Mit arabischem Gummi versetzte $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. gibt mit Na_2S eine braune klare Lsg. J. LEFORT u. P. THIBAULT (*J. Pharm. Chim.* [5] **6**, (1882) 169; *Arch. Pharm.* **221**, (1883) 63). — 5. Man versetzt 2 ccm einer 3 %ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit überschüssigem NaOH, mischt 1 T. dieser Lsg. mit 2 T. einer 5 %ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (4.02 % Na), leitet H_2S ein, dialysiert gegen W., dampft die dunkelbraune fast schwarze Lsg. vorsichtig ein und trocknet im Vakuumexsikkator. — Schwarze glänzende Lamellen, ll. in W. mit brauner Farbe. — Gef. 13.13 Pb, 6.94 S, 8.99 Na. W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloidaler Metalle u. ihrer Verbb. Dissert., Erlangen* **1904**, 29). — 6. Pb liefert in Berührung mit der Lsg. von Kautschuk in 90 %ig. etwas CS_2 enthaltendem Benzol eine tief braune opalisierende kolloide Lsg. von PbS mit Kautschuk als Schutzkolloid. Die B. wird durch A. beschleunigt. Bei einem Gehalt der Lsg. von 0.5 % Kautschuk hört die B. von PbS fast vollständig auf. Auch eine Lsg. von Nitrocellulose in Aceton übt Schutzwrkg. aus. E. W. LEWIS u. H. WAUMSLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **31**, 518; *Z. Chem. Ind. Koll.* **11**, 39; *C.-B.* **1912**, II, 709).

D. *Bleipolysulfide.* a) PbS_2(?). — PbS.S ist in Verb. mit $PbCl_2$ und PbJ_2 ($Pb_4S_6Cl_2$ und $Pb_3S_4J_2$) [s. diese] bekannt. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* **37**, (1904) 249). — Anzeichen für die B. von *Blei(4)-sulfid* bei Einw. von H_2S auf festes oder gel. $Pb(C_2H_3O_2)_4$ konnten nicht erhalten werden. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 220).

b) PbS_5. *Bleipentasulfid.* — 1. Bleisalze geben mit wss. K_2S_5 einen braunroten Nd., der in einigen Augenblicken in ein braunes Gemenge von PbS und S zerfällt. BERZELIUS. — 2. Man setzt verd. Calciumpolysulfid-Lsg. zu überschüssiger 1 % ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. von 0°, wäscht auf dem Filter mehrmals mit Eis-W. und A., schüttelt einige Augenblicke mit überschüssigem CS_2, saugt schnell ab, wäscht mit k. CS_2 (nur so lange wie er noch etwas aufnimmt) und trocknet bei niedriger Temp. über H_2SO_4. F. BODROUX (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1397; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 501). — 2. Beim Waschen von mit Pb-Verbb. verunreinigten Händen mit „Sulfidseifen" [S. 151]. SACHER. — Purpurroter Nd., nur unterhalb 10° beständig. Unl. in Alkalisulfiden. K. HNO_3 zers. schnell unter Abscheidung von S und B. von $Pb(NO_3)_2$. BODROUX.

			BODROUX.	
Pb	56.5	57.3	56.8	56.9
S	43.5	42.6	43.1	
PbS_5	100.0	99.9	99.9	

II. Blei, Schwefel und Sauerstoff. A. *Höchst zweifelhafte Verbindungen.* — *PbO,PbS* entsteht beim Erhitzen der Bestandteile [s. a. unter $PbSO_4$] unter den in den englischen Bleiöfen herrschenden Bedingungen als Grundbestandteil der Bleischlacke. J. B. HANNAY (*Chem. N.* **70**, (1894) 43; *Proc. Chem. Soc.* Nr. **113**, (1894) 151; *Trans. Inst. Min. Met.* **1893**/**94**, II, 183). — *PbS,H₂O* und *PbS,SO₂* bilden sich beim Erhitzen von Bleiglanz im W.-Dampf- und SO_2-Strom, letzteres auch aus PbS und $PbSO_4$ [s. a. unter $PbSO_4$] im Bleischachtofen, als farblose flüchtige Verbb., die nur bei Rotglut beständig sich und sich in der Kälte dissoziieren. J. B. HANNAY (*Chem. N.* **67**, (1893) 291; **69**, (1894) 270). Ein sicherer Beweis für das Bestehen von PbS,SO_2 ist nicht erbracht. ARMSTRONG. Die Verb. konnte nicht verdichtet, ROSE; nicht nachgewiesen werden, weil die Kontraktion von SO_2 bei 1000° durch Ggw. von Bleiglanz nicht vermehrt wurde. ROBERTS-AUSTEN. Das beim Bestehen der Verb. nötige feste Verhältnis zwischen flüchtigem und nichtflüchtigem Erzeugnis konnte beim Erhitzen von PbS im Luft- oder O-Strom nicht erhalten werden. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 669). Auch Verss. mit Gemischen von $PbSO_4$ und Bleiglanz lieferten keinen Anhalt für das Bestehen der Verb. H. C. JENKINS (*Chem. N.* **70**, (1894) 43). [Dieselbe Quelle für die vorhergehenden Forscher.] Die Verflüchtigung von Pb bei der Verhütung ist durch die von PbS als solchem bedingt. A. LODIN (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1161).

B. *Das System Pb-S-O.* — S. a. S. 282, 283 u. 290. — Die Erstarrungskurven der PbO (Schmp. 882°) und $PbSO_4$ (Schmp. > 1100°) enthaltenden Schmelzen haben zwei Höchstpunkte, die den Verbb. $PbO,PbSO_4$ (Schmp. 966°) und $2PbO,PbSO_4$ (Schmp. 951°) entsprechen. Schon vor Erreichung des Höchstpunktes (über 880°) zerfällt die dritte Verb. $3PbO,PbSO_4$ in $2PbO,PbSO_4$ und Schmelze. Das Zustandsdiagramm zeigt 3 eutektische Punkte: [PbO-$3PbO,PbSO_4$] bei 820° und 87% PbO, [$2PbO,PbSO_4$-$PbO,PbSO_4$] bei 940° und 53% PbO, [$PbO,PbSO_4$-$PbSO_4$] bei 950° und 30% PbO, sowie 2 Horizontalen, die Umwandlungen im festen Zustande entsprechen. Die eine, bei 845°, scheint dem $PbSO_4$ zuzukommen; die zweite, bei 450°, erfährt $2PbO,PbSO_4$, etwa nach $2(2PbO,PbSO_4) \rightleftharpoons PbO,PbSO_4 + 3PbO,PbSO_4$. R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle* **1909**, 177); R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* **41**, (1908) 2917). In dem System sind stabil und genau reproduzierbar die drei monovarianten Gleichgewichte: I. $PbS + 7PbSO_4 \rightleftharpoons 4PbO,PbSO_4 + 4SO_2$; II. $2PbO,PbSO_4 + 3PbS \rightleftharpoons 7Pb + 5SO_2$; III. $Pb + 4PbO,PbSO_4 \rightleftharpoons 3(2PbO,PbSO_4) + SO_2$. Bei höherer Temp. liegen noch zwei andere, zwischen den Phasen [Pb-$2PbO,2PbSO_4$-$3PbO,PbSO_4$-SO_2] und [Pb-$3PbO,PbSO_4$-PbO-SO_2]. Die Auffassung von R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 145) [S. 283], daß das erste Gleichgewicht besteht, die übrigen durch andere mit 4 stabilen Quintupelpunkten zu ersetzen sind, ist theoretisch falsch und experimentell nicht gestützt. Z. B. sind die Quintupelpunkte bei 565° und 708° nicht vorhanden. Aus dem Lauf der Kurven $2(PbS + PbSO_4 + PbO,PbSO_4 + SO_2)$ und $3(PbS + PbO,PbSO_4 + Pb + SO_2)$ läßt sich ihr Schnittpunkt als Quintupelpunkt der Phasen [Pb-PbS-$PbSO_4$-$PbO,PbSO_4$] und [SO_2] ber. zu 1269° und 84 Atm. Er hat aber keine wirkliche Bedeutung. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 213; **109**, (1920) 52).

C. *Bleioxysulfide.* — S. a. unter A. — Durch Einw. von Luft und Wasserdampf auf PS-Dämpfe. A. MACDONALD (*D. R.-P.* 97288, 8. 11. 1896).

D. *Bleisulfite.* a) *Basisch* [?]. α) *Allgemeines.* — Aus wss. Lsgg. selbst bei Siedhitze und in starker Verd. nicht zu erhalten. [S. unter b).] SEUBERT u. ELTEN (71).

β) $PbO,2PbSO_3,H_2O$ [?]. — Einw. von Wasserdampf auf b). — Weiße Farbe von großer Deckkraft und Beständigkeit. A. G. FELL (*Am. P.* 396275 (1889); *D. R.-P.* 50134, 15. 1. 1889).

b) *Normal.* $PbSO_3$. — Unsymmetrisch konstituiert: $Pb.SO_2.O$ [s. S. 217]. MARINO (243). — 1. Fällen von Bleilsg. mit SO_2, H. PELLET (*Ann. chim. anal.* **18**, (1913) 475), JAMIESON [vgl. S. 145], oder Alkalisulfit. GAY-LUSSAC; THOMSON; A. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 233). Man gießt die Lsg. von 12.58 g Na_2SO_3, das mit luftfreiem W. abgespült ist, in 100 ccm in die von 37.8 g krist. $Pb(C_2H_3O_2)$ in 100 ccm unter Umschwenken, wäscht mit W., saugt ab und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. Auch aus sd. 0.1 n. Lsg. (a). K. SEUBERT u. M. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 70). — 2. Aus PbO_2 und SO_2. Man trägt PbO_2 in eisgekühlte stark konz. $(NH_4)HSO_3$-Lsg. in kleinen Anteilen unter dauerndem Schütteln ein, läßt im geschlossenen Kolben (z. B. bei 4 g 18 Tage) stehen, bis die M. völlig weiß geworden ist, und wäscht mit sd., dann k. W. Das $(NH_4)HSO_3$ nimmt die H_2SO_4 in dem Maße, wie sie sich bildet, auf, sodaß dem $PbSO_3$ sich nur Spuren $PbSO_4$ beimengen. Ein Doppelsulfit entsteht nicht. $PbO_2 + SO_2 = PbSO_3 + O$. 5 g PbO_2 lieferten 6.258 g $PbSO_3$ (ber. 6.05), das mit HCl angesäuerte Filtrat 5.022 g $BaSO_4$ (ber. 4.803). Gef. in 5 Verss. Entw. von 6.50 bis 6.674% O (ber. 6.696). L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* **38**, (1908) I, 249; *Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 238). — 3. Einleiten von SO_2 in die wss. Aufschwemmung von $PbCO_3$, bis sämtliches CO_2 vertrieben ist. RÖHRIG. — 4. Einw. von SO_2 auf Bleiphosphat. R. WARRINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] **9**, (1871) 80). — 5. Einleiten von SO_2 in die Lsg. von basischem Bleiacetat

(15 bis 20° B). FELL. — 6. Aus PbS beim Trocknen des feuchten an der Luft. RODWELL [S. 281], durch Einw. von SO_2 [S. 284]. GUEROT. — 7. Aus PbS_2O_6-Lsg. [S. 312] durch SO_2. CARPENTER. — 8. Aus der Lsg. von PbS_5O_6 durch $Na_2S_2O_3$ neben Schwefel. A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 794). — Weißes, körniges, RÖHRIG, geschmackloses Pulver. GAY-LUSSAC; THOMSON. — Licht oxydiert zu $PbSO_4$. W. D. BANCROFT (*8. intern. Kongreß angew. Chem.; Chem. Ztg.* 36, (1912) 1274). Erhitzen entwickelt SO_2 und hinterläßt ein Gemenge von PbS und $PbSO_4$ [sowie PbO, RÖHRIG]. — Unl. in W. GAY-LUSSAC; THOMSON. Größere Mengen W. zers. beim Kochen nicht zu basischem Salz (gef. 28.23% SO_3). SEUBERT u. ELTEN. Wl. in wss. SO_2, l. in andern Säuren. RÖHRIG. Konz. HNO_3 oxydiert zu $PbSO_4$. H_2SO_4 und HCl entwickeln SO_2. GAY-LUSSAC; THOMSON. $KMnO_4$ oxydiert in Ggw. von H_2SO_4 quantitativ. Dimethylsulfat liefert beim Kochen äquimol. Mengen auf dem Wasserbad in Ggw. von etwas A. Bleimethylsulfonat. MARINO (240, 243).

			GAY-LUSSAC.	THOMSON.	RÖHRIG.	
PbO	223	77.7	78	74.5	77.68	78.27
SO_2	64	22.3	22	25.5	22.21	
PbO,SO_2	287	100.0	100	100.00	99.89	

Zur Analyse zwischen Fließpapier getrocknet. RÖHRIG. — Gef. durch Titrieren mit 0.1 n. $KMnO_4$ 1.36 g $PbSO_3$ statt 1.44. MARINO (240).

				SEUBERT u. ELTEN.	
Pb	206.39	72.11	71.76	71.83	(a)
SO_3	79.86	27.89		27.38	27.94
$PbSO_3$	286.25	100.00		99.21	

Der Verlust kommt auf Rechnung hartnäckig zurückgehaltener Feuchtigkeit. SEUBERT u. ELTEN.

E. *Bleisulfate.* E[1]. Pb_2SO_4. *Blei(1)-sulfat, Bleisubsulfat* (*Bleimonosulfat*). — 1. Aus Pb_2O und vorerhitztem Methylsulfatdampf bei 280°. Dauer 75 Min. Arbeitsweise und App. wie bei PbBr, aber ohne Trockenmittel und mit el. Erhitzung der Leitungsrohre. Das Pb_2O kann allein oder im Gemenge mit dem 4fachen Gew. SiO_2 verwendet werden. Bei 310° und Abwesenheit von SiO_2 mischen sich weiße Kristalle bei. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 111). — 2. Entsteht kathodisch bei der normalen Entladung des Bleisammlers. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] 25, (1919) 223). — Dunkeleisengrau, DENHAM; schwarz. Leitet el. etwas. Leicht zu $PbSO_4$ oxydierbar. FÉRY. Erhitzen um 120° über den Schmp. des Pb ändert das Aussehen nicht und scheidet kein Pb ab. In einem Gemenge von $PbSO_4$ und fein verteiltem Pb müßte das Aussehen des letztern ein anderes werden. L. in A. mehr als $PbSO_4$, unter Zers. in W. Die gesättigte Lsg. in A. hat bei 25° einen Widerstand von 75000 Okm. (die des $PbSO_4$ 93000, A. 90000); die in W. 3100 an der Luft, 3200 in der Leere (die des $PbSO_4$ 3030, W. 27000). Säuren zers. schnell in Pb und Blei(2)-salz. Sd. $(NH_4)_2C_2H_3O_2$-Lsg. scheidet Schwammblei ab. — Gef. 81.25, 81.62, 81.30, 81.29% Pb; 18.65, 18.56, 18.80, 18.62 SO_4 (ber. 81.18; 18.82). DENHAM.

E[2]. *Blei(2)-sulfate, Bleisulfate, Plumbosulfate.* a) *Basisch.* a[1]) *Allgemeines* und *Verschiedenes.* — S. a. S. 282, 289 u. 300. — Das Schmelzdiagramm ergibt die Verbb. $4PbO,SO_3$; $3PbO,SO_3$; $2PbO,SO_3$. SCHENCK u. RASSBACH. Auch $5PbO.SO_3$ ist durch die Gleichgewichte im System gegeben. REINDERS. — Der Schmp. von $PbSO_4$ wird durch PbO stark erniedrigt. Aus 1 Mol. PbO mit 1 Mol. $PbSO_4$ [s. a. ε^1)] erhält man ein leicht schm. farbloses Gemisch, aus dem beim Erkalten wasserhelle Säulen anschießen; mit 2 Mol. bei anfangender Weißglut eine Schmelze,

die faserig erstarrt; mit 4 oder 8 Mol. ein weißes durchscheinendes, etwas kristallinisches Glas. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 287).

1. Aus schm. PbO und SO_2 entstehen basische Sulfate. SCHENCK [S. 195.] — 2. Setzt man H_2SO_4 allmählich unter ständigem Rühren zu PbO oder verreibt man $PbSO_4$ mit W. zu einer Paste und trägt nach und nach PbO ein, so entstehen $Pb(OH)_2,PbSO_4$; $3Pb(OH)_2,2PbSO_4$; $Pb(OH)_2,2PbSO_4$. Die Verbb. sind rein weiß und decken als Farben gut. TOELLE u. VOM HOFE (*D. R.-P.* 186972 u. 187946, 17. 5. 1905; *C.-B.* **1907**, II, 1719, 1720). — 3. Aus $PbSO_4$ beim Erhitzen [S. 296]; durch Digerieren mit etwas NaOH oder Erhitzen mit basischem Bleinitrat oder -acetat; aus PbO nach CARSTEN u. MARIOTT durch Erhitzen mit NaCl und wenig H_2SO_4. KALKOW bei F. ULLMANN (*Enzyklop. d. techn. Chem., Berlin u. Wien* **1915**, II, 696). — 4. Aus Bleiglanz beim Rösten [vgl. F., S. 161], namentlich durch Oxydation des verflüchtigten. Dieses BARTLETT-Verf., das überwiegend mit zinkhaltigen Bleierzen ausgeübt wird, liefert die Anstrichfarbe *sublimiertes Bleiweiß.* Man verbläst das Erz mit CaO und etwas C im Herdofen auf Stein und Flugstaub und erhitzt letztern in Röhren unter Zuführung von Luft, sodaß PO, $PbSO_4$ und ZnO entstehen. LEWIS u. BARTLETT (*Times; Chem. Ztg.* **10**, (1886) II, 161); auch bei HOFMAN (*The Metall. of Lead*, S. 138), C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk., 2. Aufl., Berlin* **1901**, I, 600). Das „sublimierte Bleiweiß" enthält [wohl als Gemenge] im Mittel 78.5% $PbSO_4$, 10.0 PbO und 5.5 ZnO. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng Chem.* **6**, (1914) 200). — *Abänderungen:* Mit Brikettieren. F. G. BREYER, J. A. SINGMASTER u. A. E. HALL für NEW JERSEY ZINC Co. (*Engl. P.* 149925, 24. 11. 1919; *C.-B.* **1921**, II, 66). Man verdampft das fein gemahlene Erz im Kern einer Gebläseflamme und bringt den Dampf in eine hoch erhitzte oxydierende Atm. E. E. BANES (*D. R.-P.* 251481, 24. 6. 1911; *C.-B.* **1912**, II, 1507). Man drückt Luft durch eine Säule von glühendem Koks, verdampft PbS in dem CO und führt Luft zu. J. B. HANNAY (*D. R.-P.* 155106, 30. 11. 1901; *C.-B.* **1905**, I, 487); J. B. HANNAY u. S. B. WILSON (*D. R.-P.* 245361, 3. 3. 1909; *C.-B.* **1912**, I, 1410). Bei mindestens 2760° im el. Ofen verflüchtigtes PbS wird mit O-haltigen Gasen (vorerhitzter Luft) behandelt. Das Gemenge von PbS, [$PbSO_3$?], $PbSO_4$ und etwas PbO liefert mit trocknendem Oel eine Anstrich- oder Malerfarbe. G. M. C. SYNDICATE LTD. (*D. R.-P.* 321520, 6. 4. 1916). Man mischt PbS-Dampf unmittelbar vor dem Eintritt in eine wassergekühlte Rk.-Kammer mit Luft. S. B. WILSON u. PUREX LTD. (*Engl. P.* 133367, 4. 7. 1918). — Beim Erhitzen gelb, nach dem Erkalten wieder weiß. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 442). Beim Erhitzen gibt die Luft eine Absorptionsbande von 90° ab (Bleiweiß bei 60° bis 65°). Die basischen Sulfate reagieren (entgegen Bleiweiß) nicht auf Leinöl. E. C. C. BALY (*J. Soc. Chem. Ind.* **31**, 515; *C.-B.* **1912**, II, 1046). — Ein [etwas] basisches Bleisulfat (72.74% PbO, 24.90 SO_3, 2.36 CO_2 und Verunreinigungen), das als „ungiftiges Weißblei" in den Handel gebracht wurde, ist ebenso giftig wie die anderen Bleifarben. H. KIONKA (*D. Med. Wchschr.* **22**, (1896) 281); K. B. LEHMANN (*Hyg. Rdsch.* **1895**, 973).

a²) *Einzelne Verbindungen.* — S. a. S. 282 u. unter a¹). — α) $5PbO,SO_3$. *Bzw.* $4PbO,PbSO_4$ [?]. — Bildet sich vielleicht bei der Entladung des Akkumulators. D. A. MAC INNES (*Am. Electrochem. Soc.*; *Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 727).

β) $4PbO,SO_3,xH_2O$. *Bzw.* $3PbO,PbSO_4,xH_2O$. *¾ basisches Salz.* — β¹) *Wasserfrei.* — Man schm. nach B. [S. 289] etwas mehr als 3 Mol. PbO mit 1 Mol. $PbSO_4$. F. REINDERS mit F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 225). — Das Eutektikum mit PbO liegt bei 820°, SCHENCK u. RASSBACH; vielleicht schon bei 780° oder 790°. REINDERS (226). — Gef. 70% [basisches] PbO (ber. 68.8). REINDERS (225).

β²) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $2PbO,Pb(OH)_2,PbSO_4$ *oder* $Pb_4O_2(OH)_2SO_4$. — S. a. unter B. — 1. Bleihydroxyd wird mit wss. $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, bis die Fl. schwefelsäurefrei wird. [Vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$ S. 269.] K_2SO_4 ergibt nur etwa $^1/_{15}$ der möglichen Alkalität. STRÖMHOLM (442). — 2. Man schüttelt fein zerriebenes $3PbO,H_2O$ und $PbSO_4$ (4 und 1.5 g, d. h. etwas mehr als 1 : 1 Mol.) mit W. (500 ccm) bei 18° 3 Tage, dann den Bodenkörper anhaltend mit öfter

erneuertem W. (je 4.5 l), bis die Leitfähigkeit und der Pb-Gehalt der Lsg. klein geworden sind, und trocknet über Natronkalk in der Leere. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 428). — Weiße M. aus sehr kleinen Kristallen. STRÖMHOLM. Nicht völlig weiß. Löslichkeit bei 18° 0.106 Millimole Pb in 1 l (22.0 mg Pb, 26.2 mg Salz); spez. Leitvermögen der Lsg. $\varkappa \times 10^{-6} = 9.3$. PLEISSNER. — Gef. 90.14% PbO, 8.06 SO_3, 1.85 H_2O, Summe 100.05 (ber. 90.10, 8.08, 1.82). STRÖMHOLM. Gef. 83.3 und 83.1% Pb, 2.3 H_2O (ber. 83.62, 1.82). PLEISSNER.

γ) $3PbO,SO_3$. *Bzw.* $2PbO,PbSO_4$. $^2/_3$ *basisches Salz.* — Erhitzt man ein Gemenge von fein geschabtem Pb und $PbO,PbSO_4$ im evakuierten geschlossenen Rohr, so tritt bei 700° Rk. ein nach $Pb + 4(PbO,PbSO_4) = 3(2PbO,PbSO_4) + SO_2$ und das Gleichgewicht stellt sich bei 789° (98 mm) ein. REINDERS (223). — Hat bei 450° einen Umwandlungspunkt. SCHENCK u. RASSBACH.

δ) $5PbO,2SO_3$. *Bzw.* $3Pb(OH)_2,2PbSO_4$. — S. unter B.

ε) $2PbO,SO_3,xH_2O$. ε¹) *Wasserfrei.* $PbO,PbSO_4$. *Oder* $Pb_2O(SO_4)$. — S. a. S. 282 und 283 sowie unter $PbSO_4$. — Natürlich als *Lanarkit.* Als solcher wurde von alten Mineralogen die natürliche Verb. $Pb_2(SO_4)(CO_3)$ angesehen. — 1. Aus gleichen Molen Pb und $PbSO_4$ im Tiegel bei Dunkelrotglut. Nach $^1/_2$ Stde. enthält die M. noch 1.41% S. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 671). Man erhitzt ein inniges Gemenge von fein geschabtem Pb und von gefälltem $PbSO_4$ (1 : 10 Mol.) 3 Stdn. auf 600° in einem evakuierten zugeschm. Glasrohr. Vom Pb wandeln sich $^2/_5$ nach $4Pb + 5PbSO_4 = 4(PbO,PbSO_4) + PbS$ um. REINDERS (220). — 2. Aus PbS und PbO [S. unter PbS, S. 282]. — 3. Aus PbS im Gemenge mit 3 bis 7 Mol. $PbSO_4$ (beide Verbb. gefällt) durch Erhitzen auf 582° unter 26 mm Druck bis 688° unter 346 mm. REINDERS (217). — 4. Beim Schm. von PbO mit 39 bis 60% $PbSO_4$ erhält man MM., die reich an ε¹) sind (neben γ)) und sich leicht mit Pb, PbS und SO_2 ins Gleichgewicht stellen. Es ist eine bestimmte Spannung des SO_2 vorhanden, die mit steigender Temp. zunimmt: 681° 16 mm, 716° 42, 741° 81, 759° 130, 770° 184, 780° 217, 795° 306, 810° 440, 821° 548, 830° 710. SCHENCK (179). — 5. Man digeriert $PbSO_4$ mit NH_3, KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, (1847) 281), mit 1- bis 2%ig. einige Tage, REINDERS (221), bis die Fl. alkal. wird. STRÖMHOLM (443). [S. a. unter $PbSO_4$, S. 299.] — 6. Aus 1 Mol. $PbSO_4$ und $^1/_3$ Mol. $3PbO,H_2O$ (2.5 : 1.89 g) wie β²). Zum Behandeln des Bodenkörpers ist weniger W. (400 ccm) kürzere Zeit nötig. Bei 1 : $^1/_2$ Mol. entsteht ein Gemenge mit β²). PLEISSNER (430). — 7. Man schüttelt $PbSO_4$ mit immer neuen Mengen $Pb(OH)_2$-Lsg. (aus Pb und O-haltigem W.), bis die Zers. der über dem Bodenkörper stehenden Fl. sich zu ändern beginnt, und dann noch einige Male mit W. Trocknen über Natronkalk. PLEISSNER (431). — 8. Man setzt $PbO,Pb(CO_2H)_2$ zu überschüssiger Na_2SO_4-Lsg. Trocknen über $CaCl_2$. BARFOED (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, Nr. 3, 13). — 9. Aus $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2SO_4 Kristalle. Man setzt zur Lsg. von 20 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ die von 2.3 g NaOH und gießt das Filtrat in eine h. Lsg. von 100 g $Na_2SO_4,10H_2O$. [Analyse s. unten.] Größere Kristalle durch Diffusion: Man füllt einen 2 l-Cylinder mit einer Lsg. von 200 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ und 23 g NaOH, stellt ihn in einen größern mit der konz. Lsg. von 300 g $Na_2SO_4,10H_2O$ und schichtet über die Lsgg. ausgekochtes W. Nach einiger Zeit erscheinen im äußeren Gefäß einige mm lange Nadeln, die meist aus der Länge nach aneinander gelagerten kleinen Prismen bestehen. Später treten auch abgeplattete Prismen von $PbSO_4$ auf. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 21, (1898) 142).

Lanarkit ist monoklin prismatisch; 0.8681:1:1.3836; $\beta = 91^\circ 49'$. Nach der b-Achse verlängerte Kristalle von a{100} vorherrschend, c{001}, u{103}, am Ende z{131} vorherrschend und untergeordnete Flächen mit sehr komplizierten Indices. (001):(103) = 27° 34½'; (100):(001) = 88° 11'; (001):(131) = 76° 42'; (131):(131) = 130° 36'; (131):(100) = 69° 9'; (100):(103) = 60° 36'. Spaltbar nach c vollkommen. SCHRAUF (*Z. Kryst.* 1, (1877) 31). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst. Leipz.*, 1908, II, 440). Nach (5) weiße sehr voluminöse M. ohne deutliche Kristallstruktur. STRÖMHOLM. Nach (8) in der Kälte sofort amorpher Nd., der sich allmählich teils zu klaren Kristallen, teils zu undurchsichtigen, mit kleinen Nadeln besetzten Körnern umwandelt; in der Hitze wasserhelle ziemlich große mkr. Nadeln oder schmale, oft gezahnte Blättchen. BARFOED. Nach (9) farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln; Form und Kombinationen wie bei dem natürlichen Lanarkit; (100):(001) = 87° 45', (100):(103) = etwa 60°. DE SCHULTEN. — D. 6.8 beim natürlichen, PISANI; $D.^{15}$ 6.923 beim künstlichen. DE SCHULTEN. Starke negative Doppelbrechung; Achsenebene {010}; Achsenwinkel in Oel 65° 3' rot, 63° 55' grün. PISANI. — Lanarkit ist gelblichweiß bis grau oder dunkel grünlichweiß, mit diamantähnlichem Perlmutterglanz auf a, Fettglanz auf einigen andern Flächen. — Schm. beim Erhitzen leichter als $PbSO_4$ und wird gelb, beim Erkalten wieder weiß. BARFOED. Die bei lebhafter Rotglut erhaltene Schmelze erstarrt zu verfilzten langen Prismen. DE SCHULTEN. — Nicht völlig unl. in Wasser. BARFOED. Löslichkeit bei 18° 0.050 Millimole Pb in 1 l (10.6 mg Pb, 13.4 mg Salz); spez. Leitfähigkeit der Lsg. $\varkappa \times 10^6 = 8.8$. PLEISSNER. — Säuren, selbst verd. Essigsäure, zers. [HNO_3 natürliches unter Brausen] unter Lösen des betr. Bleisalzes und Abscheidung von $PbSO_4$. BARFOED. — PbS liefert beim Erhitzen im evakuierten Rohr nach REINDERS (222) [vgl. dazu SCHENCK u. RASSBACH] die Rk. $2(PbO,PbSO_4) + 3PbS \rightleftharpoons 7Pb + 5SO_2$ unter Auftreten der Drucke:

t°	712	740	750	753	770	790
p	27.5	63	78	87.5	123	233

		nach	STRÖMHOLM. (5)	REINDERS. (5)	BARFOED. (8)	DE SCHULTEN. (9)
2PbO	446	84.79	84.85	84.88	84.67	84.07
SO_3	80	15.21	14.89		15.33	15.66
$2PbO,SO_3$	526	100.00	98.74		100.00	99.73

Gef. nach (6) 78.6 und 78.7 % Pb (ber. 78.69); nach (3) 78.1 und 78.6. PLEISSNER. — Die über $CaCl_2$ getrocknete Verb. verliert bei starkem und anhaltendem Erhitzen nur 0.4 % H_2O, ist also wasserfrei. BARFOED. Spuren W. sind bei der Analyse abgezogen. STRÖMHOLM (443).

Lanarkit aus Leadhills, D. 6.8, gibt 82.73 % PbO, 15.10 SO_3, 0.83 Glühverlust, Summe 98.66, F. PISANI (*Compt. rend.* 76, (1873) 114); 42.89 PbO, 57.70 $PbSO_4$, Summe 100.59 (ber. 42.40, 57.60), Glühverlust bei 100° 0.008 %, Rotglut 0.149, ST. MASKELYNE u. FLIGHT (*J. Chem. Soc.* [2] 12, (1874) 103); 84.03 PbO, 15.19 SO_3, Glühverlust 0.48. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 1887).

ε[2]) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $Pb(OH)_2,PbSO_4$. — S. unter a[1]).

ζ) $5PbO,3SO_3$ [?]. — Soll bei der Entladung des Akkumulators entstehen. — Lederfarben. FRANKLAND. [S. S. 236.]

η) $3PbO,2SO_3,H_2O$. *Bzw.* $Pb(OH)_2,2PbSO_4$. — S. unter a[1]).

ϑ) $6PbO,5SO_3$ [?]. — Aus $PbSO_4$ bei 705°. HOFMANN u. WANJUKOW. [Näheres s. bei $PbSO_4$, S. 297.]

b) *Normal.* $PbSO_4$. — *Bleisulfat, Bleimonosulfat, Plumbosulfat.* — α) *Vorkommen.* — Natürlich als *Bleivitriol, Vitriolbleierz* oder *Anglesit*; auch als *Sardinian.* Anglesit ferner als *Neubildung* in den Bleischlacken von Laurion und in Bleiröhren römischer Thermen zu Bourbonne-les-Bains, A. LACROIX (*Compt. rend.* 123, (1896) 955); in erstern sehr selten, entweder mit Matlockit oder mit Laurionit vergesellschaftet, beide Arten verschieden im Aussehen, [s. a. bei den Bleioxychloriden], A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc.*

franç. minér. **31**, (1908) 89); auf dem Pb eines Wracks (neben PbS, $PbCl_2$ und Leadhillit). A. RUSSELL (*Miner. Mag.* **19**, (1920) 64). In den Auswürfen des Vesuvs. [S. Darst. (3) unter β[2].] ZAMBONINI. Als *Hüttenerzeugnis* beobachtet von HAUSMANN (*Abh. Götting.* **4**; *J. B.* **1850**, 26). Kristalle in Höhlungen alter Bleischlacken von Poullaouen (Finistère). L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1909) 275). Nicht krist. im Flugstaub der Bleiöfen. In ihm entsteht es hauptsächlich aus PbO und SO_3 oder durch Abröstung von verflüchtigtem PbS. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* **3**, (1906) 442). In einer *Bleikammer* wurden wegen Vorherrschens von NO_2 die Platten schnell zerfressen unter B. von $PbSO_4$ in Gestalt von seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, D. 6.07. KUHLMANN (*Ann.* **38**, (1841) 366).

β) Bildung und Darstellung. *β*[1]) *Amorph.* — 1. Aus Pb und SO_2 über dem Schmp. des Pb, aber unter 400° neben PbS unter vorübergehender B. von SO_3. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 674). — 2. Erhitzen von Pb mit konz. H_2SO_4, langsam durch wss. H_2SO_4 bei Ggw. von Luft. [Aeltere Angabe.] [S. a. S. 79.] Wird das Pb zunächst mit Cu,Ag oder Hg überzogen, so beginnt die Einw. von rauchender H_2SO_4 bei 90° bis 100° und setzt sich ohne äußere Wärmezufuhr fort. P. A. MACKAY (*Engl. P.* 155945, 18. 10. 1919; *C.-B.* **1921**, II, 633). Bildungswärme aus Pb,S,O_4 214 W.E., BERTHELOT (*Compt. rend.* **84**, (1877) 676); aus Pb, O, SO_3, H_2O 75.55; Pb,O_2,SO_2 145.1, aus den Elementen 216.2, J. THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 170; *J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 248; **12**, (1875) 96; *Thermochem. Unterss.* III, 337); ber. aus der des $PbCl_2$ 218.8. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199). — 3. Durch Elektrolyse von H_2SO_4 mit Pb-Anode. Wechselstrom erzeugt in sehr verd. H_2SO_4 an den Bleidraht-Elektroden ein blaßgrünlich-gelbes Leuchten, während sich unter ziemlich schnellem Lösen der Elektroden feines $PbSO_4$ bildet, das durch Zerstreuen des Lichts die ganze Fl. zum Leuchten bringt. Bei Gleichstrom tritt die Lichterscheinung nicht auf. C. G. SCHLUEDERBERG (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 623). Das grünlichweiße Leuchten ist schwach bei H_2SO_4 1 : 10 und wird mit steigender Konz. glänzender und weißer. (Statische Entladung in konz. H_2SO_4?) J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 695). — 4. Aus Pb und den Lsgg. anderer Sulfate. Bildungswärme bei Substitution von Mg durch Pb 6.17562 WE. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, 452; *J. B.* **1874**, 120). Rk.-Wärme $Pb + Hg_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2Hg$ (aus der freien Energie von 41200 cal. in der Zelle Bleiamalgam-$PbSO_4$-$Na_2SO_4,10H_2O$-Hg_2SO_4-Hg) 41785 cal. W. E. HENDERSON u. G. STEGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 84). — 5. Aus geschm. Pb und konz. H_2SO_4, $H_2S_2O_8$ oder $(NH_4)_2S_2O_8$. Rührt man die M. mit einem Glasstabe, so folgt diesem beim Abkühlen ein bläulich weißer Lichtstreifen. WILKINSON (705). — 6. Aus PbO, $Pb(OH)_2$, Pb_3O_4 oder PbO_2, leichter noch aus $PbCO_3$, auch aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ beim Kochen mit S und W. neben PbS. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 802). [S. a S. 195.] — 7. Aus PbO durch SO_2 HAMMICK [S. 195], durch SO_3 leicht bei 900°, F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* **3**, (1906) 441); aus PbO oder Hydroxyd durch H_2SO_4. [Aeltere Angabe.] $PbO,SO_3 = 60.5$ WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 24. Neutralisationswärme von PbO durch $H_2SO_4 = 19.9$ WE., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 356); durch verd. (gefällt) = 23.4, THOMSEN, 21.4, BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 477); von $Pb(OH)_2$ + 21.4. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 64). Das durch Zerstäuben von geschm. Pb erhaltene Oxydgemisch wird sofort in verd. H_2SO_4 eingeführt und in einem Drehgefäß mit h. Luft behandelt. A. H. EYLES, H. ST. RAPELYE u. A. APPLEGATE (*D. R.-P.* 127460, 21. 12. 1897). — 8. Aus Pb_3O_4 oder PbO_2 und SO_2, schon bei gewöhnlicher Temp., auch durch wss. SO_2; durch h. konz. H_2SO_4. [Näheres S. 222, 223.] PbO nimmt bei gewöhnlicher Temp. nicht den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf. H. ROSE (*Pogg.* **32**, (1834) 94). — 9. Aus PbO_2 und $SOCl_2$ im geschlossenen Rohr bei 150°. NORTH u. HAGEMAN [Vgl. S. 223.] — 10. Geeignete Abröstung von PbS. Kann so im Flugstaub der Bleiöfen entstehen. [S. oben.] Näheres auch bei F. DEMPWOLFF (*Met. Erz* **11**, (1914) 619). [S. a. S. 33 und 282, 283.] Ggw. von CaO begünstigt die B. des $PbSO_4$. C. v. ERNST (*Riv. servitio min.* **1898**; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **47**, (1899) 619). — 11. Verreiben von PbS mit $KHSO_4$. E. JANNETTAZ (*Compt. rend.* **77**, (1873) 138; **78**, (1874)

852). — 12. Aus andern Bleisalzen und H_2SO_4. [S. a. S. 145, 164 ff.]. Man wäscht den Nd. mit 0.7%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. und glüht. L. L. DE KONINCK (*Bull. soc. chim. Belg.* 21, (1907) 141). Scheidet sich langsamer ab als PbJ_2. A. FINDLAY (*Z. physik. Chem.* 34, 409; *C.-B.* 1900, II, 618). Beim Fällen von gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit konz. H_2SO_4 oder sd. mit gesättigter Na_2SO_4-Lsg. tritt kein Leuchten auf. WILKINSON (707). Läßt man zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. im Kapillarrohr H_2SO_4 oder K_2SO_4 treten, so sinkt der sehr feine Nd., der zuerst kolloid zu sein scheint, erst in Monaten nieder. W. P. DREAPER (*Koll. Z.* 14, (1914) 163). In Bleisalze enthaltenden Gallerten als weiße Schicht. J. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 110). Gießt man auf Gelatine- oder Agargele, die etwas $Pb(NO_3)_2$ enthalten, nach dem Erstarren Na_2SO_4-Lsg., so entstehen im Zwischenraum kugelförmige Zusammenhäufungen, die über 1 mm groß werden können. E. HATSCHEK (*Z. Chem. Ind. Koll.* 8, (1911) 193; *J. Soc. Chem. Ind.* 30, (1911) 193). Auch aus reiner Handels-HNO_3, die mit $Pb(NO_3)_2$ gesättigt ist, fällt H_2SO_4 Bleisulfat. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 236). Bildungswärme aus den Bleihalogeniden s. unter δ) [S. 298]. — 13. Man behandelt die Aufschwemmung von $PbCO_3$ in Na_2SO_4-Lsg. mit CO_2, am besten unter Druck. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 113; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 830).

β^2) *Kristallinisch.* — 1. [Das natürliche ist oft Oxydationsprod. des Bleiglanzes.] Siebenjährige Einw. von Bleiglanz auf die gemischten Lsgg. von $CuSO_4$ und NaCl. Neben andern Verbb. in den Formen des natürlichen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7). Bleiglanz in KNO_3-Lsg. in einem luftdicht geschlossenen Gefäß bedeckt sich in 18 Jahren mit einer ganz dünnen weißen Schicht mit Anglesitkriställchen. Die Fl. enthält H_2SO_4 und KNO_2. G. PIOLTI (*Atti di Torino* 46; *N. Jahrb. Miner.* 1912, I, 393 [II]). — 2. Zusammenschm. von K_2SO_4 mit $PbCl_2$. Schweres weißes Pulver aus Tafeln. MANROSS (*Ann.* 82, 348; *C.-B.* 1852, 726). — 3. Aus $PbCl_2$- und SO_3-Dämpfen. So wohl in den Auswürflingen des Vesuv entstanden. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* [2] 13, (1906) Nr. 8; *N. Jahrb. Miner.* 1908, I, 207). — 4. Man überschichtet K_2SO_4-Lsg. mit W. und hängt in letzteres einen Pb-Draht mit einigen g angeschm. $PbCl_2$. Nach einigen Wochen Kristalle von der Form des Bleivitriols. MANROSS. — 5. Sehr langsame Einw. eines l. Sulfates auf ein l. Pb-Salz. Mittels eines als Heber wirkenden Fadens. MACÉ (*Compt. rend.* 36, (1853) 825). Man füllt die eine Abteilung eines Gefäßes bis zur Höhe der Scheidewand mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., die andere mit Na_2SO_4-Lsg. und überschichtet mit W. Infolge der langsamen Diffusion durch die W.-Schicht sehr schöne dem Anglesit gleiche Kristalle. CH. E. GUIGNET (*Compt. rend.* 103, (1886) 875). Man tropft stark verd. H_2SO_4 (2 g/l) in eine h. Lsg. von 12 g $PbCl_2$ in 3 l W. und 50 ccm konz. HCl und läßt 3 Wochen stehen. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 26, (1903) 106; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 726). — 6. Eisenkies in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bei Zimmertemp. In 16 Jahren gelblichweißer Flaum winziger Nädelchen und feiner Plättchen mit 74.1% PbO und 26.6 SO_3. Durch die Einw. der Lsg. auf das Mineral hatte sich an diesem außer einer Spur Limonit $FeSO_4$ und H_2SO_4, aus diesen und aus der Pb-Lsg. Anglesit gebildet, wie es wohl in der Natur stattfindet. PIOLTI (*Atti di Torino* 45; II, 418). — 7. Aus geschm. amorphem. [Aeltere Angabe.] — 8. Aus der Lsg. des amorphen in geschm. NaCl, $CaCl_2$ und $PbCl_2$. [Siehe S. 302 u. 303.] — 9. In kleinen Kristallen durch Abdampfen der Lsg. des amorphen in sd. H_2SO_4 zur Trockne. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 32, (1909) 41 [II]). — 10. Man erhitzt überschüssiges amorphes $PbSO_4$ mit verd. HCl (1 : 2 Vol. W.) im geschlossenen Rohr auf 150°, läßt langsam erkalten, schüttelt, wiederholt das Verf. mehrere Male und wäscht mit k., dann mit sd. W. zur Entfernung der Flittern und Nadeln von $PbCl_2$. Kurze, bis 1.5 mm große Kristalle. [Messungen im Original.] In mkr. Kristallen durch kurzes Erhitzen mit konz. HCl auf 100°. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 325).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* γ^1) *Struktur und Aussehen.* — Nach β^1) weiße, lose zusammenhängende MM. oder weiße Pulver; nach β^2) und

natürlich meist farblose durchsichtige Kristalle. *Anglesit* ist farblos [teilweise wasserhell, TORBOFFY] bis graulich, MILLOSEVICH (I); violett, gelblich, grünlich, ZAMBONINI [die grüne Farbe rührt von Cu-Salzen, BORNEMANN (*Assoc. miner. sard.* **3**, (1898) 6); von $FeSO_4$, MILLOSEVICH (II) her]; meist fast durchsichtig, FARRINGTON u. TILLOTSON; diamantglänzend. MILLOSEVICH (I). Anglesit ist rhombisch bipyramidal; 0.7852 : 1 : 1.2894. Nach (5) unter β^2) nach q{011} prismatische Kristalle mit a{100} vorherrschend, α{102}, x{122}, c{001}. SCHULTEN. Nach (2) unter β) tafelförmig durch Vorwalten von {010}, dessen Ränder durch {111} zugeschärft sind. MANROSS. Natürliche Kristalle oft sehr flächenreich; am häufigsten die Formen: c{001}, m{110}, q{011}, α{102}, o{111}, x{122}. (100):(110) = 38° 8′; (001):(101) = 58°40′; (001):(011) = 52°12′; (111):(1̄11) = 90°22′; (001):(111) = 64°24½′; (001):(122) = 56°48½′; (122):(1̄22) = 53°25′; (111):(11̄1) = 67°42′; (122):(12̄2) = 89°48′. KOKSCHAROW (*Materialien z. Miner. Rußlands, St. Petersb.* **1853/58**, I, 34; II, 167; III, 243). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 390). Ziemlich vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach m. — Die geometrischen Verhältnisse ändern sich mit der Temp. R. KOLB (*Z. Kryst.* **49**, 14; *C.-B.* **1911**, I, 1316). — Kleine Kristalle aus der Grube der Argentiera della Nurra, Portotorres, sind nach {110} prismatisch und zeigen außerdem {001}, nach b stark gestreift, und {102}. A. PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904), II, 34). Bei den Kristallen aus der Gaeta-Grube, Comersee, herrscht {122} vor. E. REPOSSI (*Atti Milano* **43**, (1904) 422; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 73). Anglesit von Broken Hill ist entweder taflig nach c, mit m, meist auch o im Gleichgewicht mit m, oder d und l treten vor oder das Doma l herrscht. Z. TOBORFFY (*Z. Kryst.* **44**, (1908) 61). Bei dem aus dem Tintic-Gebiet, Utah, ist die Ausbildung bald taflig, bald prismatisch oder pyramidal, hauptsächlich durch Vorherrschen von y{122}, O. C. FARRINGTON u. E. W. TILLOTSON jr. (*Field Columbian Mus. Publ.* **129**; *N. Jahrb. Miner.* **1910**, I, 357); auch domatisch. Die prismatischen Kristalle dieses V. sind farblos und durchsichtig, die pyramidalen gelblich und trübe. E. H. KRAUS u. A. B. PECK (*N. Jahrb. Miner.* **1916**, II, 17). S. a. A. F. ROGERS (*School Min.* **23**, (1902) 133; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, II, 35). Anglesit von Malfidano (Sardinien) ist pyramidal (fast nur von {122} begrenzt) oder tafelförmig nach {001}, oder prismatisch, nach der y-Achse verlängert, mit vorherrschendem {104}, oder nach der z-Achse verlängert mit vorherrschendem {110}. F. MILLOSEVICH (*Atti dei Linc.* [5] **7**, (1898) 248; **9**, (1900) 153; *N. Jahrb. Miner.* **1900**, I, 3; **1901**, I, 364 [I]). Formen beim Anglesit von Monteponi (Sardinien): P. HERMANN (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 463); bei dem von Montevecchio: F. MILLOSEVICH (*Riv. miner. crist. ital.* **30**, (1903); *N. Jahrb. Miner.* **1904**, I, 346 [II]). Nach der Makrodiagonale verlängerte Kristalle mit {100}, {010}, {011}, {201}, {110}, {120}, {111}, {551}, {661}, {12·12·1} von Felsö-Vissó. A. FRANZENAU (*A. magy. tud. Akad. Értesitöje* **13**, (1879) 10; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 532). Kristalle aus dem Coeur d'Alene-Bezirk, Idaho: G. V. SHANNON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **47**, (1919) 287). Zusammenstellung der kristallographischen Literatur bei V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* **36**, (1859) 241) und HERMANN; siehe ferner DAUBER (*Pogg.* **108**, 444; *J. B.* **1859**, 810); HESSENBERG (*Abh. Senckenb. naturf. Ges.*, *4. Reihe der miner. Not.*; *J. B.* **1863**, 832; **1865**, 901). Wachstum der Kristalle: O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 453). Häufig Pseudomorphosen nach Bleiglanz; kann dann noch nach den Würfelflächen spaltbar sein. — Der *Sardinian* krist. monoklin. Auch künstliches ist anscheinend dimorph (enantiotrop), Umwandlungspunkt bei 850°. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* **41**, 2917; *C.-B.* **1908**, II, 1494). — Isomorph mit Baryt, Cölestin und Aragonit. Kann mit $BaSO_4$ zusammenkrist. A. FOCK (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 365). Näheres darüber bei GAUBERT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 776; II, 147). Die Kristallform des $CaSO_4$ wird durch $PbSO_4$ verändert. GAUBERT (II, 145). — Adsorption von organischen Farbstoffen: R. MARC (*Z. physik. Chem.* **75**, (1911) 710).

γ^2) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Härte 2.75 bis 3; D. des Anglesits 6.1691, KARSTEN, 6.298, MOHS, bis 6.39, Anglesit von Müsen 6.329, H. SCHRÖDER (*Pogg. Ergänz.* **6**, 563; *J. B.* **1879**, 31); aus Utah 6.35. KRAUS u. PECK. $D.^{15}$ 6.393 nach (5) unter β^2). SCHULTEN. D. des gefällten 6.212, SCHRÖDER; 6.380. R. POPPER (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 25). — Schm. in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. [Aeltere Angabe.] Schmp. 937°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 366; *J. B.* **1896**, 329); (durch Extrapolation; vorher Zers. [s. unter δ)]) etwa 1080°, W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 257); 1000° bis 1010°, G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] **21**, (1912) II, 240); scheint über 1100° zu liegen.

SCHENCK u. RASSBACH; R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle* **1909**, 178). Die Kristallisationswärme scheint ziemlich gering zu sein. GRAHMANN. Umwandlung bei 850°, H. FRIEDRICH (*Metall.* **7**, (1910) 329), CALCAGNI u. MAROTTA, SCHENCK u. RASSBACH; bei 852° (in 60 Sek.). GRAHMANN. Die Erstarrungskurve zeigt bei 950° die Andeutung eines Haltepunktes, der aber in derselben Höhe auch bei Mischungen mit 0 bis 40% PbO auftritt. SCHENCK u. RASSBACH. Erhitzen ändert die geometrischen und optischen Verhältnisse der Kristalle. KOLB. — Anglesit ist positiv doppelbrechend; Achsenebene {010}; 1. Mittellinie a-Achse. Brechungsindices nach ARZRUNI:

Linie	α	β	γ
C	1.8698	1.8750	1.8863
D	1.8771	1.8823	1.8937
F	1.8955	1.9010	1.9126

Bei höherer Temp. nehmen zumal β und γ stark ab. 2V = 75°24′ bei 200° = 89°17′. Vgl. a. GROTH. Bei gewöhnlicher Temp. werden bei Anglesit $\gamma-\alpha$ und $\gamma-\beta$ mit abnehmender Wellenlänge größer, während $\beta-\alpha$ fast gleich bleibt. Mit steigender Temp. nehmen die Brechungsexponenten für alle Linien, sowie die Doppelbrechung $\gamma-\alpha$ und $\gamma-\beta$ ab, $\beta-\alpha$ zu. Die Dispersion G—B wächst mit steigender Temp. verhältnismäßig stark. KOLB. Reflexionsvermögen im langwelligen Teil des Spektrums a 63 (98), b 67 (97) μ. H. TH. LIEBISCH u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1919**, 198; *C.-B.* **1919**, I, 918). Anglesit zeigt große Reflektionsbanden bei 4.55 und 9.1 μ, die für die SO_4-Gruppe charakteristisch sind. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **2**, (1906) 477). Fluoreszenz blau. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 723). Röntgenbild von Anglesit: F. M. JAEGER u. H. HAGA (*Verslag Akad. Amst.* **24**, (1916) 1410). — DE. 15.80, CH. B. THWING (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 286); 28 (λ = 75 cm). W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 114). Anglesit leitet el. schlecht. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 115; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 200).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Luft, Erhitzen, Sauerstoff.* — Natürliches ist zuweilen teilweise in $PbCO_3$ umgewandelt. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 212). Für sich in der stärksten Hitze unzersetzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **20**, (1822) 275). Färbt sich beim Glühen im offenen oder lose bedeckten Gefäß und verliert an Gew. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 381). Zers. sich [in ruhender Atm.] zwischen 900° und 1000° (unter dem Schmp.) sehr stark, nach dem Schm. unter lebhaftem Schäumen, GRAHMANN; [im N-Strom?] bei 900° wenig, bei 1000° stark (in 1½ Stdn. gef. 14.3% Gew.-Verlust, ber. 26.43% SO_3). F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* **3**, (1906) 441). Beim Erhitzen im offenen Rohr im trocknen Luftstrom beginnt die Zers. bei 637° und wird kräftig bei 705°, wobei $6PbO,5SO_3$ entsteht. Dieses zers. sich weiter bei 952°, kräftig bei 962° zu $2PbO,SO_3$ (?). H. C. HOFMAN u. W. WANJUKOW (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1912**, 889; *Z. Kryst.* **55**, (1915) 111). SO_3 ist vollständig zu entfernen durch Weißglühen (0.3 g; 30 Min.) im offenen Tiegel, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, (1867) 426), oder durch Glühen mit SiO_2 oder Thon. BERTHIER. — Geht anodisch in PbO_2 über bei Elektrolyse 1½- bis 2%ig. Na_2SO_4 oder $MgSO_4$-Lsg. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 105143, 4. 9. 1895).

2. *Wasserstoff, Wasser, Alkali- und Erdalkalihydroxyde.* — Beim Glühen im H-Strom entstehen H_2O, SO_2 und zuletzt H_2S, während ein Gemenge von Pb und PbS zurückbleibt. ARFVEDSON (*Pogg.* **1**, (1824) 73). Noch vor dem Glühen entweicht H_2O und SO_2, das sämtlichen O und die Hälfte des S enthält. Der Rückstand von Pb und PbS gibt bei stärkerer Hitze den übrigen S als H_2S ab. Die Zers.-Prodd. treten genau in den der Gleichung $2PbSO_4 + 14H = 2Pb + SO_2 + H_2S + 6H_2O$ entsprechenden Mengen auf. RODWELL (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, (1863) 42, [I]). Entstehender H reduziert, namentlich unter

Einw. des el. Stroms, leicht. So liefert HCl + Zn, besonders in Ggw. von Pt, schnell und quantitativ Bleischwamm. H. Mennicke (*Z. öffentl. Chem.* 6. (1900) 190). [S. a S. 27 u. 56.] Im Akkumulator beim Laden an der negativen Polelektrode reduziert. Wird ein dicker Brei von $PbSO_4$ und W. einige mm dick auf eine Zn-Platte aufgetragen, mit einer andern bedeckt und das ganze in geneigter Stellung in die obere Schicht einer NaCl-Lsg., doch vollständig unter die Fl. gestellt, so ist nach 9 bis 10 Tagen sämtliches $PbSO_4$ in eine zusammenhängende Tafel von schwammigem Pb verwandelt, die äußerst leicht Eindrücke annimmt. Bolley (*Jahrb. prakt. Pharm.* 18, (1849) 380). — Nur das auf trocknem Wege gewonnene ist unl. in W., auch bei Sättigen mit CO_2, unempfindlich gegen H_2S, unl. in n. CaOH, 1 %ig. HCl, 5 %ig. Essig- und Milchsäure, in Verdauungsfl. und einem dem menschlichen Schweiß entsprechenden Salzgemisch. Willenz (*Bull. Assoc. Belge* 15, 230; *C.-B.* 1901, II, 667). Die Löslichkeit in *Wasser* beträgt 1:22816 bei 11°, Fresenius (*Ann.* 59, (1846) 125); 1:31695 bei 15°, Rodwell (*Chem. N.* 11, (1865) 50); 1:13000, Kremers; 1:12135 (oder 0.0824 g in 1 l W.) sowohl bei gewöhnlicher Temp. als bei 100°, bei letzterer schneller als bei ersterer (48 Stdn.), stark beeinflußt durch eine Spur H_2SO_4, J. Sehnal (*Compt. rend.* 148, (1909) 1394); bei 0° 25.5 mg/l (0.091 Millimole), bei 18° 38.2 (0.126), M. Pleissner (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 419); bei 18° 0.126 Millimol/l, K. Beck u. Ph. Stegmüller (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446; *Z. Elektrochem.* 17, (1911) 844); bei 18° 40.7 mg/l oder 0.268 mg-Aeq./l, Fr. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 231; 50. (1904) 356); der aus der Leitfähigkeit ber. Wert ist unzuverlässig, Pleissner; bei 19.95° 42.1 bis 42.5 mg/l oder 0.276 bis 0.280 mg-Aeq./l, bei 24.95° 43.8 bis 44.3 oder 0.287 bis 0.292, sodaß bei 19.95° 1 g in 23.53 bis 23.75 l Lsg., bei 24.95° in 22.57 bis 22.83, W. Böttger (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 521; *Habilitationsschr.*, *Leipz.* 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245); unzuverlässig, Pleissner; nach Fr. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 157, 168):

bei t°	0.37	3.5	17	18	33.2
mg/l	$33._4$	$35._4$	$40._7$		$43._7$
$10^6\eta$	0.220	0.234	0.266	0.268	0.288

Lösungsgeschwindigkeit: $k = \frac{1}{t} \log \frac{c_\infty}{c_\infty - c}$ oder: $\frac{1}{t-t_1} \log \frac{c_\infty - c_1}{c_\infty - c}$. W. A. Roth (*Z. Elektrochem.* 16, 714; *C.-B.* 1910, II. 950). — Das Lösen ist jedenfalls auf Zerfall in $Pb(OH)_2$ und H_2SO_4 zurückzuführen. Die Menge des gel. Pb wächst mit der Menge der frei werdenden H_2SO_4, bis deren Konz. eine weitere Hydrolyse des $PbSO_4$ verhindert und das Lösen aufhört. Sehnal. Hydrolyse der bei 0° gesättigten Lsg. mindestens 15 %, F. Dolezalek (*Z. Elektrochem.* 5, (1899) 335), richtiger 5 %, Dolezalek (*Z. Elektrochem.* 6, (1900) 557), 5 bis 10 %, Dolezalek (*Theorie des Bleiakkumulators, Halle* 1901); bei 0° etwa 17 %, bei 18° etwa 30 % der Gesamtlöslichkeit, ber. nach $Pb^{\cdot\cdot} + H_2O = Pb(OH)^{\cdot} + H^{\cdot}$; elektrol. Dissoziationsgrad bei 18° etwa 80 %. Eine bei 18° gesättigte Lsg. würde also in Millimol./l enthalten: $[PbSO_4]$ 0.027, $[SO_4'']$ 0.099, $[Pb^{\cdot\cdot}]$ 0.062, $[PbOH^{\cdot}]$ 0.037, $[H^{\cdot}]$ 0.037. Die Beeinflussung der Löslichkeit durch H_2SO_4 spricht dafür, daß die Hydrolyse in Wahrheit geringer (15 %), die Dissoziation größer (90 %) ist. Pleissner (421). Ueber die Hydrolyse s. a. G. Carrara u. G. P. Vespignani (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 35). Dissoziationsgrad 92 %, Böttger. Spez. el. Leitfähigkeit der gesättigten Lsgg. [vgl. a. S. 116] nach F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 231):

bei t°	−0.26	+1	+3.48	+17.01	+17.08	+33.23
$\varkappa \times 10^6$	16.29	17.17	19.57	31.81	31.88	48.5

Für ungesättigte Lsgg. gilt die Formel $k_t = k_{18}\,[1 + 0.0235\,(t-18) + 0.0001\,(t-18)^2]$. Kohlrausch. Leitvermögen der gesättigten Lsg. bei 19.95° 34.76 bis 35.05 (je nach Darst.), bei 24.95° 40.19 bis 40.63, Böttger, bei 0° 16.8, bei 18° 33.9. Pleissner (419). Widerstand der gesättigten Lsg. in W. (von 27000 Ohm) bei 25° 3030 Ohm. H. G. Denham (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 112). — Für die Kette Pb | $PbCl_2$ | 0.01KCl | $0.01K_2SO_4$ | $PbSO_4$ | Pb ist bei 23.1° die EMK. 0.0529 Volt, freie Energie 2418.7 cal., Wärmetönung −2480 cal.; bei Ersatz des $PbCl_2$ durch $PbBr_2$,

des KCl durch KBr: 0.0465, 2095.6, —6040; durch die Jodide: 0.0084, 281.6, —11810. A. KLEIN (*Z. physik. Chem.* 36, 360; *C. B.* 1901, I, 723). — *Hydroxyde*: Völlig l. in wss. KOH oder NaOH, besonders in der Wärme. H. ROSE (*Pogg.* 95, (1855) 426). $Ca(OH)_2$ zers. in dem Augenblick, in dem es sich aus CaO bildet, ROLLE (*Dingl.* 127, 446; *J. B.* 1853, 736), nach dem Löschen des CaO beim Erhitzen größtenteils. TIPP (*Pharm. Viertelj.* 3, 26; *J. B.* 1853, 736).

3. *Stickstoffverbindungen.* — NH_3 (trocknes) zers. in der Glühhitze in PbS, Pb_2S, H_2O, $(NH_4)_2SO_4$ und N nach $7PbSO_4 + 20NH_3 = 3PbS + 2Pb_2S + 22H_2O + 2(NH_4)_2SO_4 + 16N$. RODWELL (*Chem. N.* 15, 137; *J. B.* 1867, 273 [II]). Selbst bei Rotglut tritt noch keine vollständige Zersetzung ein; ein wenig PbS wird gebildet. W. R. HODGKINSON u. C. C. FRENEL. Völlig l. in w. wss. NH_3; scheidet sich beim Erkalten [als basisches Salz?] wieder ab. WITTSTEIN. Nur wenn man Bleilsg. durch überschüssige H_2SO_4 fällt und die Fl. dann mit NH_3 versetzt, löst sich das $PbSO_4$ und zwar in dem $(NH_4)_2SO_4$. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* 2, (1834) 196). Konz. NH_3 (64 g in 1 l) bildet mit überschüssigem $PbSO_4$ unter kräftiger Einw. bald eine feste M. Verdünnteres wandelt sich zum größten Teil in $(NH_4)_2SO_4$ um. Daneben entsteht $Pb(OH)_2$, das $2PbO,SO_3$ bildet. Ist die Rk. zum Stillstand gekommen, so ändert sich die Zus. der Fl. beim Erhitzen kaum. Filtriert man aber die $(NH_4)_2SO_4$ enthaltende Lsg. von $2PbO,SO_3$ und fügt noch $PbSO_4$ zu, so entsteht $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$, das sich wie gewöhnlich dissoziiert. 42 g NH_3 waren aus der ursprünglichen Fl. bei 13° in 3 Tagen (der größte Teil schon nach 5 Stdn.), bei 95° in 10 Min. verschwunden. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 232). — L. in HNO_3, um so leichter, je konzentrierter und wärmer sie ist. [Aeltere Angabe.] L. bei 12.5% in 172 T. HNO_3, D. 1.144. W. trübt die Lsg. nicht. H_2SO fällt die Lsg. fast vollständig, ebenso $(NH_4)_2CO_3$. BISCHOF (*Schw.* 51, (1817) 228). Langsam l. in verd. HNO_3. Die Lsg. wird durch H_3PO_4 und HCl nicht gefällt, nicht oder sehr unvollständig durch Alkalisulfate, aber durch Weinsäure und besonders durch verd. H_2SO_4. Letztere ist in um so größerer Menge nötig, je mehr HNO_3 vorhanden ist. Sie fällt allmählich und bei Ggw. von nicht zu viel HNO_3 fast vollständig. WACKENRODER (*Ann.* 41, (1842) 319). Die Lsg. in HNO_3 gibt beim Abdampfen neben feinen Nadeln von $PbSO_4$ auch Oktaeder von $Pb(NO_3)_2$. KOBELL (*Kastn. Arch.* 5, (1825) 931). Digerieren mit 60% N_2O_5 enthaltender HNO_3 verwandelt in 3 bis 4 Tagen fast vollständig in $Pb(NO_3)_2$. RODWELL (*J. Chem. Soc.* 15, 59; *J. B.* 1862, 174 [III]). HNO_3 löst schwach, und zwar als $PbSO_4$, umso besser je höher ihre Konz. und Temp. ist, bis etwa 450 g N_2O_5 in 1 l:

g N_2O_5 in 1 l	22.17		44.32		88.65		177.30	
bei t°	13	100	13	100	13	100	13	100
g $PbSO_4$ in Lsg.	1.31	3.65	2.61	6.79	3.65	9.14	6.00	13.59

g N_2O_5 in 1 l	278.96		371.94		445.73	
bei t°	13	100	13	100	14	100
g $PbSO_4$ in Lsg.	9.66	17.75	12.27	19.58	13.57	14.88

Starke HNO_3 löst in der Hitze weniger als in der Kälte (solche mit 557.92 g N_2O_5 bei 13° 16.96 g $PbSO_4$, bei 50° 14.09, bei 120° 9.66); rauchende bei 13° sehr wenig, bei 50° nichts. DITTE (235). Die Löslichkeit in HNO_3 nimmt weniger als deren Konz. zu. Sie beträgt bei 18° in 0.1 n. HNO_3 5.06×10^{-4} Mol/l, 0.2 n. 8.44, 0.3 n. 11.3, 0.4 n. 14.4. BECK u. STEGMÜLLER. — L. in 969 T. wss. $(NH_4)NO_3$ von D. 1.29. Die Lsg. wird durch K_2SO_4 getrübt, nicht durch H_2SO_4, weil diese HNO_3 frei macht, die noch stärker löst. BISCHOF. Bei Ggw. von HNO_3 sind 15 g $(NH_4)NO_3$ für 0.3 g $PbSO_4$ nötig. C. MARIE (*Compt. rend.* 130, (1900) 1032). KNO_3 und $NaNO_3$ wirken chem. nicht; in der Kälte und in der Wärme geht sehr wenig $PbSO_4$ in Lsg. DITTE (236). Mit $Ba(NO_3)_2$-Lsg., die überschüssige HNO_3 enthält, entsteht $Pb(NO_3)_2$. THÉNARD.

4. *Schwefelverbindungen.* — H_2S (trocken) läßt reines trocknes $PbSO_4$, das in abs. A. aufgeschwemmt ist, weiß, färbt bei Zutropfen von W. sogleich gelb, dann braun und schwarz. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 647). H_2S färbt trockne Anstriche aus $PbSO_4$ viel später gelb und braun als solche aus Bleiweiß. UTZ (*Farbenztg.* **19**, (1914) 1743). — Beim Zusammenreiben mit Na_2S oder CaS färbt sich die M. dunkelgrau; beim Erhitzen entsteht leicht PbS. F. O. DOELTZ (*Metall.* **2**, (1905) 461). Mit PbS [vgl. S. 29ff., 282] beginnt die Umsetzung zu Pb und SO_2 (im N-Strom) bei 670°, A. LODIN (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1164), in der Leere bei etwa 550°, H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 670), bei 550°, ist aber sehr träge. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* **41**, (1908) 2917); W. REINDERS u. F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 213). Schon unterhalb 565° stellt sich bei Fortnahme von SO_2 das Gleichgewicht $PbSO_4 + PbS \rightleftharpoons 2Pb + 2SO_2$ ein. R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 145). Die Verss. beweisen dies nicht; die Annahme des stabilen Gleichgewichts ist hinfällig. Aus den Molwärmen folgt als Wärmetönung der Rk. —47615 cal. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 56). Die der Umsetzung zu $4PbO,PbSO_4$ ist —38390 cal. REINDERS u. GOUDRIAAN (230). Bei 1000° entsteht eine schwarze geschm. M. mit 80.5% Pb, 6.0 S und 13.5 O (aus dem Unterschied). JENKINS u. SMITH. — SO_3 wird von trocknem $PbSO_4$ bei gewöhnlicher Temp. aufgenommen, ohne daß reines PbS_2O_7 [s. dieses] entsteht. H. SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2707). — Konz. H_2SO_4 löst reichlicher als verd., [ältere Angabe]; doch käufliche konz. mehr als völlig wasserfreie. HAYES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **17**, (1830) 96). 100 T. konz. H_2SO_4 lösen etwa 6 T. $PbSO_4$ [s. unter d)], C. SCHULTZ, 0.13 T., H. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 38; *Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 444); in der Siedhitze 1.5 T. Beim Erkalten scheiden sich nur wenig Kristalle aus und 1.15 T. bleiben gel. TH. GRASIDE (*Chem. N.* **31**, 245; *J. B.* 1875, 198). 100 T. Nordhäuser Vitriolöl lösen 4.19 T. $PbSO_4$. STRUVE. Löslichkeit in 100 g hoch konz. und rauchender H_2SO_4 bei 17° bis 18.5°.

% H_2SO_4	98.11	98.94	100.01	101.13 (5% SO_3)	105.05 (15% SO_3)
g $PbSO_4$	0.54	1.34	4.21	3.54	8.23

Die Löslichkeit steigt mit der Konz. der H_2SO_4 zunächst langsam bis 97%ig., dann schneller bis 100%ig., anscheinend mit Verlangsamung zwischen 98 und 99%ig., sinkt bis 101%ig. und steigt dann wieder. Die Kurve ähnelt sehr der für den el. Widerstand der H_2SO_4. H. DITZ u. F. KANHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **98**, (1916) 128). Bei gewöhnlicher Temp. lösen 100 T. H_2SO_4, D. 1.841: 0.039 T. $PbSO_4$; D. 1.793: 0.011 T.; D. 1.540: 0.003 T. Die Löslichkeit wird durch SO_2 nicht, wohl aber durch HNO_3 vermehrt. J. KOLB (*Dingl.* **209**, 268; *J. B.* **1873**, 207). Der Wert für H_2SO_4 1.841 ist zu niedrig, weil 98%ige H_2SO_4 0.09% $PbSO_4$, 94%ige 0.06 löst. A. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 1508). 29%ige H_2SO_4 (D. 1.22) löst 0.012 g $PbSO_4$ in 1 l. GLADSTONE u. HIBBERT. Die Löslichkeit des $PbSO_4$ in W. wird durch eine Spur H_2SO_4 sehr stark verändert, SEHNAL; durch verd. H_2SO_4 bedeutend verringert. Im einzelnen bei 18°:

Normalität der H_2SO_4	In 1 l Lsg.		
	mg $PbSO_4$	mg Pb	Millimole
0	38.2	26.0	0.126
0.0001	33.5	22.9	0.110
0.0002	30.9	21.0	0.101
0.0005	19.9	13.4	0.064
0.0010	13.2	8.9	0.043
0.0100	5.5	3.7	0.017

Den gef. Werten kommen die ber. nahe, wenn man annimmt, daß die Lsg. in W. nur zu 15% hydrolytisch gespalten ist und nur 10% undissoziiertes $PbSO_4$ enthält. Die Leitfähigkeit der Lsgg. ist von 0.0002 n. H_2SO_4 ab etwa die der H_2SO_4. PLEISSNER (424). — Aus der Lsg. scheidet W. das $PbSO_4$ um so vollständiger ab, je größer die Verd. wird, sodaß endlich nur eine Spur gel. bleibt. H_2S bringt in konz. H_2SO_4, die mit frisch gefälltem $PbSO_4$ gekocht ist, keinen Nd. hervor; beim Verd. mit W. wird $PbSO_4$ gefällt. DUPASQUIER. Die h. Lsg. wird durch konz. HCl getrübt und gefällt, weil $PbCl_2$ unl. in k. konz. H_2SO_4 ist. Beim Erhitzen verschwindet der Nd. HAYES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **17**, (1830) 196). [Vgl. a. LÖWENTHAL (*J. prakt. Chem.* **60**, 267; *J. B.* **1853**, 680); BALLEY (*Ann.* **91**, 113; *J. B.* **1854**, 738).] — $(NH_4)_2SO_4$- und K_2SO_4-Lsg. geben Doppelsalze, Na_2SO_4 nicht. [S. diese.] — L. in wss. $Na_2S_2O_3$ unter B. von $Na_4Pb(S_2O_3)_3$, LÖWE (*J. B. Physik. Ver.* **1856/57**, 73); in CaS_2O_3 (techn.). S. E. GOLDSCHMIDT & SOHN (*D. R.-P.* 251846, 3. 5. 1911).

5. *Halogenverbindungen.* — Wss. HFl (27 bis 54 g/l) zers. nicht (auch nicht nach 24 Stdn. bei 15° bis 100°). DITTE (209). Swl. in KFl. Die bei der Umsetzung in der Fl. sich bildende Menge K_2SO_4 wächst mit der Konz. der KFl-Lsg. und mit der Temp., sodaß eine Anfangsfl. mit 71.43 (250.00) g KFl in 1 l bei 13° eine Endfl. mit 1.34 (2.54) g K_2SO_4, bei 100° eine mit 7.62 (14.44) g liefert. Mit steigendem Zusatz von $PbSO_4$ zur KFl-Lsg. wächst in der Fl. zunächst die Menge des K_2SO_4 und nimmt dann ab, weil sich $K_2Pb(SO_4)_2$ bildet. Das Gleichgew. ist für alle Tempp. dasselbe. DITTE (228). — HCl, HBr und HJ greifen an, wobei sich zwischen ihnen und der frei werdenden H_2SO_4 ein Gleichgew. einstellt, das von Temp. und Konz. abhängig ist. Bei derselben Temp. lassen sich die Gleichgew.-Mengen durch eine Kurve festlegen, die sich nach Krümmung und Lage allmählich ändert von HCl über HBr zu HJ. Die Zus. der bei der Rk. mit überschüssigem $PbSO_4$ bei gegebener Temp. entstehenden Fl. ist durch Parallelen zu einer festen Richtung gegeben, die gegen die wagerechte Achse um einen Winkel geneigt ist, dessen Tangente das zahlenmäßige Aequivalentverhältnis der H_2SO_4 zur Halogen-H-Säure ist. DITTE (209). — Trockner HCl greift erst zwischen 250° und 300° an, C. HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, 124; *J. B.* **1883**, 280); macht schon bei gewöhnlicher Temp. H_2SO_4 frei. Die beiden festen Phasen sind anwesend bei 0° und einem HCl-Druck von 180 mm Hg, bei 10° und 281, bei 14.5° und 354. A. COLSON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 81). — Wl. in h. HCl; die Fl. läßt beim Erkalten etwas $PbCl_2$ fallen. DESCOTILS (*Gehl.* [2] 2, (1806) 175). 1 g $PbSO_4$ liefert mit 4.035 g einer wss. Salzsäure, die 1.251 g HCl enthält (3.5 ccm Säure von D. 1.153) 0.8% $PbCl_2$. A. L. JOUNG u. G. F. DIXON (*Chem. N.* **36**, 179; *J. B.* **1877**, 29). Die Löslichkeit in HCl ist erheblich größer als in HNO_3 und wächst in geringerm Maße als die Konz. der HCl. Sie beträgt im einzelnen:

HCl		gel. Mengen Pb						Temp.-Koeffizienten der Lösl. bei 18° bis 37°
Normalität	Mole H˙ in 1 l	18°		25°		37°		
		mg in 100 ccm Lsg.	Mole in 1 l	mg in 100 ccm Lsg.	Mole in 1 l	mg in 100 ccm Lsg.	Mole in 1 l	
0.0	—	2.60	1.26×10^{-4}	3.00	1.44×10^{-4}	3.80	1.83×10^{-4}	—
0.1	0.0923	19.00	9.17×10^{-4}	22.18	1.07×10^{-3}	28.04	1.35×10^{-3}	1.021
0.2	0.1798	35.70	1.72×10^{-3}	42.88	2.07×10^{-3}	54.50	2.63×10^{-3}	1.022
0.3	0.2650	55.37	2.67×10^{-3}	65.15	3.14×10^{-3}	84.04	4.06×10^{-3}	1.022
0.4	0.3486	75.27	3.63×10^{-3}	88.80	4.29×10^{-3}	111.90	5.43×10^{-3}	1.021

Die Sättigung wird bei 37° (0.1 und 0.2 n.) in 2 Stdn. erreicht. K. Beck u. Ph. Stegmüller (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **34**, (1910) 446). Säure mit weniger als 7 g HCl/l löst bei gewöhnlicher Temp. ausschließlich, und zwar nur Spuren $PbSO_4$. Stärkere zers. außerdem, wobei das $PbCl_2$ teils in Lsg. geht, teils beim $PbSO_4$ bleibt. Die Zers. des $PbSO_4$ kommt schnell zu Ende (höchstens 24 Stdn.) und wächst mit der Temp. Hat die Anfangsfl. 37.34 g HCl/l, so weist die Endfl. bei 16° 33.80 HCl und 3.87 SO_3, bei 100° 30.46 und 7.54 auf. Hat die Anfangsfl. A% HCl und die Endfl. y % H_2SO_4, so ist die Menge der frei bleibenden HCl : x = A-0.912 y. Ditte (193). Beim Abdampfen (nicht beim Kochen) der Lsg. wird das $PbCl_2$ wieder zers. Hayes. Es scheiden sich rhombische oder sechseckige Tafeln aus, deren Lsg. in wenig h. W. Nadeln absetzt. Rodwell (III). — NH_4Cl-Lsg. zers. in der Kälte wenig, mehr beim Kochen und vollständig bei wiederholtem Kochen mit frischen Mengen, in $PbCl_2$, das beim Erkalten krist., sowie in $(NH_4)_2SO_4$. Vogel. Völlig l in sd. wss. NH_4Cl, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. Wittstein. Wenig $PbSO_4$ wird vollständig zu $PbCl_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ umgesetzt. Die Menge des letztern in der Lsg. wächst bei gegebener Temp. mit der Menge des $PbSO_4$, bis sich $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$ zu bilden beginnt, und ist dann von der Dissoziation des Doppelsalzes durch gesättigte $PbCl_2$-Lsg. abhängig. Mit steigender Temp. nimmt die Menge des $(NH_4)_2SO_4$ in der Lsg. ab, z. B. bei 480 g/l Anfangsgehalt von 85.10 bei 15° auf 59.66 bei 100° in der Endfl., bei 168 g Anfangsgehalt von 23.40 auf 6.80. Ditte (221). Die Lsg. in k. NH_4Cl wird durch stark überschüssiges NH_3 vollständig gefällt. Brett (*Ann.* **91**, (1854) 115). — KCl verhält sich ähnlich wie NH_4Cl. Kleine Mengen $PbSO_4$ (4.13 g auf 300 g KCl/l) werden in der Kälte fast sofort gel. Allmählich scheidet die klare übersättigte Lsg. das meiste $PbCl_2$ ab. Setzt man nun wachsende Mengen $PbSO_4$ zu, so bleibt immer mehr $PbCl_2$ ungel., und die Menge des K_2SO_4 in der Lsg. nimmt zu, bis sich $K_2Pb(SO_4)_2$ bildet und sich das Gleichgew. wie bei NH_4Cl einstellt. Dieses wird in der Hitze schneller erreicht und ist veränderlich nach den gel. $PbCl_2$-Mengen. Bei überschüssigem $PbSO_4$ weist also die Lsg. in der Kälte und in der Wärme sehr wenig K_2SO_4 auf. Ditte (214). — Ll. in geschm. NaCl; krist. daraus in langen Nadeln von sechseckigem Querschnitt. O. Schott (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* **1880**, 27; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 611). Beim Schm. mit 2 Mol. NaCl entstehen dicke Nebel von $PbCl_2$ und eine dichte, graue M. von schuppigem Bruch. [Aeltere Angabe.] — NaCl-Lsg. zers. sehr wenig. Bley (*N. Tr.* **26**, (1833), II, 292). Konz. löst leicht beim Kochen. M. Mayer u. A. Fehlmann (*J. Gasbel.* **53**, (1910) 553). Etwa die Hälfte des $PbSO_4$ wird durch die aeq. Menge NaCl umgesetzt. Nach mehrmals wiederholter Behandlung bleibt ein Gemenge zurück, das neben etwas unverändertem $PbSO_4$ ein schon beim Kochen mit W. zersetzbares Doppelsalz von $PbCl_2$ und $PbSO_4$ enthält. F. Matthey (*Arch. Pharm.* [3] **13**, 233; *J. B.* **1878**, 291). Die Löslichkeit in wss. NaCl ist geringer als in HCl, wenig größer als in HNO_3 und wächst weniger als die Konz. der NaCl-Lsg. Sie beträgt bei 18° in 0.1 n. NaCl 5.46×10^{-4} Mol l, 0.2 n. 9.04, 0.3 n. 12.8, 0.4 n. 16.3. Beck u. Stegmüller. NaCl-Lsg. wirkt weniger kräftig als HCl. [S. a. bei Darst. von $PbCl_2$.] $Na_2Pb(SO_4)_2$ entsteht nicht, sodaß die Gleichgew.-Bedingungen einfacher als bei Einw. von KCl sind. Mit wachsender Temp. nimmt die Menge Na_2SO_4 in der Fl. ab unter Rückbildung von $PbSO_4$. Enthält die Anfangsfl. 300 g NaCl in 1 l, so weist die Endfl. bei 15° 266.66 g NaCl und 40.91 g Na_2SO_4, bei 48° 282.40 und 21.49, bei 100° 289.60 und 12.75 auf. Ditte (210). Eigentümliche Erscheinungen beim Lösen von $PbSO_4$ in NaCl-haltigem W.: E. Field (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 575). — Geschm. $CaCl_2$ löst weniger leicht als NaCl; aus der Schmelze $PbCl_2$ neben $PbSO_4$-Kristallen. Schott (45). Schm. mit $^1/_2$ bis 1 Mol. $BaCl_2$ unvollkommen unter

Verdampfen von $PbCl_2$ zu einer weißen M. von körnigem Bruch. BERTHIER. — L., außer in NaCl, in $CaCl_2$ und $MgCl_2$ (fast gesättigte Lsgg.). F. N. FLYNN (*Eng. Min. J.* **109**, (1920) 487). L. in sd. konz. $MgCl_2$-Lauge. Beim Erkalten scheidet sich Mg_2PbCl_6 ab, während $MgSO_4$ zum großen Teil schon aus der sd. Lsg. fällt. H. HOF (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1078); H. HOF u. B. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). Ll. in sd. salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. (namentlich frisch gefälltes). M. DE JONG (*Z. anal. Chem.* **41**, (1902) 600). Das Lösen wird durch die HCl bewirkt. A. VAN RAALTE (*Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 36). Nicht merklich l. in, selbst sd., $PbCl_2$-Lsg. DITTE (212). Die heftig rauchende Lsg. von $PbSO_4$ in geschm. $PbCl_2$ liefert mkr. rhombische $PbSO_4$-Kristalle. SCHOTT (58). — $KClO_3$ verhält sich wie KCl. Bei kleiner Menge $PbSO_4$ wächst die Menge der K_2SO_4 in der Fl.; bald bildet sich das Doppelsulfat, das in der mit $Pb(ClO_3)_2$ gesättigten Fl. dissoziiert wird. Die Rk. ist umkehrbar. Eine 312 g $KClO_3$ in 1 l aufweisende Fl. enthält nach Einw. auf überschüssiges $PbSO_4$ bei 15° 1.34 g K_2SO_4, bei 100° 2.39 g; eine mit 200 oder 100 g $KClO_3$ bei jeder Temp. sehr kleine Mengen K_2SO_4, aber viel $Pb(ClO_3)_2$. [S. dessen Darst.]. DITTE (231). — Bromverbindungen: KBr reagiert wie KCl. In der Lsg. von 300 g KBr in 1 l lösen sich 4.13 g $PbSO_4$ beim Rühren in wenigen Augenblicken. Nach einigen Min. scheidet sich $PbBr_2$ [s. dieses] ab. Bei überschüssigem $PbSO_4$ enthält die in das Gleichgew. gelangte Fl. 1.53 g freies K_2SO_4 bei 13°, 2.16 g bei 100°. DITTE (222). $ZnBr_2$-Lsg. greift schwächer in der Hitze als in der Kälte an. [S. im übrigen die Einw. von $ZnSO_4$ auf $PbBr_2$.] DITTE (224). — Jodverbindungen: Ll. in verd. HJ. Die Abscheidung von J und S kann durch etwas roten P vermieden werden. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 44). KJ verhält sich wie KCl. Fügt man zu KJ-Lsg. allmählich $PbSO_4$, so färbt es sich gelb, bis das Gleichgew. erreicht ist, dessen Bedingungen von der Dissoziation des entstandenen $K_2Pb(SO_4)_2$ in Ggw. der PbJ_2-Lsg. abhängen. Fügt man bei 13° zu 5%ig. KJ-Lsg. 3.339 g $PbSO_4$, so weist die Lsg. 1.680 g K_2SO_4 auf, bei Zusatz von 5.599 g 2.353, von 7.885 g 1.531. Bei Einw. 15%ig. KJ-Lösung auf überschüssiges $PbSO_4$ enthält die Fl. nach Erreichung des Gleichgew. bei 15° 1.64 g K_2SO_4, bei 100° 1.01. DITTE (225). Ueberschüssiges KJ führt leicht in PbJ_2 oder das Doppelsalz über. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* **6**, 461; *J. B.* **1876**, 257). Ueber das Gleichgewicht mit MgJ_2-Lsg. s. die Einw. von $MgSO_4$ auf PbJ_2.

6. *Borverbindungen, Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — Borsäure und Alkaliborate in gesättigten, selbst sd., Lsgg. greifen $PbSO_4$ nicht an; nur sehr wenig löst sich als solches. DITTE (237). — Kohlenstoff: Beim Glühen mit 3% C (oder 68% Pb) entsteht reines glasiges PbO, mit 6% C 63% Pb, über dem sich etwa geschm. PbO befindet; mit 9% C 71% Pb, das auf 67 T. 4 T. S enthält, unter Entw. von SO_2. BERTHIER. Beim dunklen Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt sich nur CO_2, kein SO_2, und es hinterbleibt PbS. Bei 1 At.: 1 Mol. entweicht in niedrigerer Temp. auch nur CO_2 unter Reduktion der halben Menge $PbSO_4$ zu PbS; bei gesteigerter Glut zers. sich PbS mit $PbSO_4$ in SO_2 und Pb. Aus 4 Mol. $PbSO_4$ auf 2 At. C entsteht bei gelindem Glühen 1 Mol. PbS, das sich bei stärkerem Glühen mit 3 Mol. $PbSO_4$ zu SO_2 und PbO umsetzt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **63**, (1836) 454; *J. prakt. Chem.* **11**, (1837) 68). — Kohlenoxyde: CO red. erst bei weit höherer Temp. als H, sodaß sich den zuerst entstehenden Prodd. Pb, PbS, SO_2 und CO_2 durch Einw. des PbS auf $PbSO_4$ noch PbO zugesellt. Die Art der Zers. wechselt mit der Temp. und der Dicke der Schicht des $PbSO_4$. RODWELL (I). — CO_2, das in W. unter Atm.-Druck gel. ist, greift weder in der Kälte noch in der Wärme $PbSO_4$ an. DITTE (231). — Carbonate: $(NH_4)_2CO_3$ wirkt wie KNO_3. DITTE (231). — Die konz. Lsg. von $(NH_4)HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$

macht in 10 bis 15 Min. durch einen Ueberzug von $PbCO_3$ milchweiß, porzellanartig. (Cerussit ungeändert). J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 52, (1901) 488). — Geschm. Na_2CO_3 setzt um zu Na_2SO_4 und PbO unter Entw. von CO_2. SCHOTT. Alkalicarbonat- und -bicarbonatlsgg. verwandeln bei gewöhnlicher Temp. in $PbCO_3$, wobei die ersten, nicht die letzten etwas Pb lösen. ROSE. K_2CO_3-Lsg. wird durch überschüssiges $PbSO_4$ vollständig zers. Ist $PbSO_4$ in der doppelten ber. Menge vorhanden, so bildet sich amorphes $PbSO_4,3PbCO_3$, das gegen K_2SO_4 beständig ist. Dieses geht durch etwas mehr $PbSO_4$ vollständig in $K_2Pb(SO_4)_2$ über, das dann der gewöhnlichen Dissoziation durch W. unterliegt. Na_2CO_3 wird in der Kälte auch vollständig zers.; aber Na_2SO_4 geht gänzlich in Lsg., weil es mit $PbSO_4$ kein Doppelsalz gibt. DITTE (229). Bringt man $PbSO_4$ in 0.1 n. $^1/_2Na_2CO_3$-Lsg., so bildet sich reines Bleiweiß, während in der Lsg. auf 1 Aeq. $NaHCO_3$ 3 Aeq. Na_2SO_4 entstehen. Bei überschüssigem $PbSO_4$ fällt daneben basisches Natriumbleicarbonat, bis der Na-Gehalt der Lsg. wieder zuzunehmen beginnt und normales $PbCO_3$ unter Lösen des Doppelsalzes und Umwandlung des Bleiweiß entsteht. [Ueber die Umkehrung der Rk. $PbSO_4 + 2NaHCO_3 \rightleftharpoons PbCO_3 + Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$ s. bei Darst. des $PbSO_4$, S. 295]. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 113; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 829). [S. a. bei den Bleicarbonaten.] — Acetate: L. in 47 T. wss. $(NH_4)C_2H_3O_2$, D. 1.036, zu einer durch H_2SO_4 und K_2SO_4 fällbaren Fl., BISCHOF (*Schw.* 51, (1827) 228); am meisten in Lsgg. von 31 bis 37 Vol.-%. Es lösen bei 100°

g $(NH_4)C_2H_3O_2$ in 1 l	280	300	320	350	370	400	450
g $PbSO_4$ in 1 l	71.2	83.6	98.8	102.6	105.8	107.8	111.0,

J. C. LONG (*Am. Chem. J.* 22, (1899) 217); bei 25° nach J. W. MARDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 310):

g $(NH_4)C_2H_3O_2$ in 1 l Lsg.	0.00	7.96	15.91	31.70	53.4	106.8	213.7
g $PbSO_4$	0.041	0.636	1.37	3.04	5.6	16.8	38.9

Die Löslichkeit wächst also beträchtlich mit steigender Konz. des $(NH_4)C_2H_3O_2$, J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* 23, 199; *C.-B.* 1907, II, 1964), etwas stärker als proportional dem Gehalt der Lsg. an $(NH_4)C_2H_3O_2$, nämlich in Millimolen bei 25°

$(NH_4)C_2H_3O_2$	0.0	103.5	207.1	414.1
$PbSO_4$	0.134	2.10	4.55	10.10.

In den Lsgg. ist undissoziiertes $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Erklärt man die Löslichkeitserhöhung durch die B. ungespaltener $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Mol. und ber. sie mit Hilfe der Dissoziationsgrade von $(NH_4)C_2H_3O_2$ und $(NH_4)_2SO_4$, so erhält man eine ungefähre Uebereinstimmung mit dem Vers. A. A. NOYES u. W. H. WITHCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 747). Das Pb in der Lsg. liegt wahrscheinlich als Acetat vor, da die Menge des gel. $PbSO_4$ allmählich geringer wird als das Aequivalent des anwesenden Pb, wenn die Konz. des $(NH_4)C_2H_3O_2$ über 3 n. steigt. FOX. Die Löslichkeit wächst mit steigender Konz. des $(NH_4)C_2H_3O_2$ viel schneller als die der Erdalkalisulfate. 100 g 10%ige $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. lösen bei 25° 1.7 g $PbSO_4$ (1.1 g $CaSO_4$), 20%ige 4.0 (1.7), 3 n. 6.15 (2.60); bei Ggw. von 1% $(NH_4)_2SO_4$ 3 n. 5.75 (2.31). MARDEN. Uebergießt man $PbSO_4$ mit NH_4- oder Alkaliacetat, so werden Pb-Ionen in $PbAc_3$ [s. bei $Pb(C_2H_3O_2)_2$] übergeführt. NH_3 begünstigt die Rk., wahrscheinlich wegen der B. von Komplexen mit $Pb^{\cdot\cdot}$. C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030). $(NH_4)C_2H_3O_2$ löst nicht bei Ggw. von 18%ig. A., der mit etwas H_2SO_4 versetzt ist, wohl aber bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$. F. H. STORER (*Chem. N.* 21, 17; *Viertelj. prakt. Pharm.* 19, 400; *J. B.* 1870, 355). 100 T. W., die außer einem Tropfen Essigsäure

2.05 T. wasserfreies $NaC_2H_3O_2$ enthalten, lösen 0.054 T. $PbSO_4$, bei Ggw. von 8.2 T. 0.90, von 41.0 T. 11.20. Die Temp. scheint wenig Einfluß zu haben. Die Lsg. wird durch H_2SO_4, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, Ba-Salze und im allgemeinen durch Reagentien, die in den Pb-Salzen einen Nd. hervorrufen, gefällt. In Lsg. ist überwiegend Na_2SO_4 neben etwas $PbSO_4$. H. C. DIBBITS (*Maandblad voor Natuurwetenschappen* **1873**, III, 127; *Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 137; *J. B.* **1873**, 278). Die Löslichkeit in konz. Lsgg. von Alkaliacetat wächst viel stärker als die Konz. der letztern. Die Lsgg. bei 25° enthalten das Pb ausschließlich als $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Feste Phase ist bei denen in $KC_2H_3O_2$ amorphes $K_2Pb(SO_4)_2$, das sich durch Einw. von K_2SO_4 auf zunächst entstandenes $K_2Pb(C_2H_3O_2)_4$ gebildet haben mag; bei denen in $NaC_2H_3O_2$, die nach der Sättigung beim Abkühlen $Na_2SO_4,10H_2O$ abscheiden, $PbSO_4$. 100 T. Lsg. enthalten bei 25°:

$KC_2H_3O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	W.	$NaC_2H_3O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	Na_2SO_4	W.
4.33	2.54	93.13	6.69	0.78	0.34	92.19
9.03	3.55	87.42	11.76	2.73	1.26	84.25
17.81	5.43	76.76	16.90	5.70	2.49	74.91
22.07	5.95	71.98	19.92	8.24	3.60	68.24
26.58	9.83	63.59	21.51	10.75	4.68	63.10
28.82	11.40	59.78				
28.93	19.41	51.66				

J. J. Fox (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 878). $NaC_2H_3O_2$ löst nicht bei Ggw. von 18 %ig. A., der mit etwas H_2SO_4 versetzt ist. STORER. $Ba(C_2H_3O_2)_2$ führt beim Kochen in nicht überschüssiger sehr konz. Lsg. in Bleiacetat über, KRAFFT (*Répert. Chim. appl.* **1**, 324; *J. B.* **1855**, 722); setzt sich mit $PbSO_4$ bei gewöhnlicher Temp. teilweise in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $BaSO_4$ um. Das Umgekehrte findet nicht statt. DIBBITS. 2.2 T. $Ca(C_2H_3O_2)_2$ (in sehr verd. Lsg.) nehmen 1 T. $PbSO_4$ auf. STÄDEL (*Z. anal. Chem.* **2**, 180; *J. B.* **1863**, 245). L. in, namentlich w., $Al(C_2H_3O_2)_3$-Lsg., aber nicht bei Ggw. von überschüssigem $(K_2Na_2)SO_4$ oder $Al_2(SO_4)_3$. LENSSEN (*J. prakt. Chem.* **85**, 89; *J. B.* **1862**, 668). L. in den Acetaten des Ca, Mn, Zn, Ni und Cu, unl. in denen des Hg und Ag. DIBBITS. — A n d e r e o r g a n i s c h e M i t t e l: Unl. in $(NH_4)_2C_2O_4$ und $Na_2C_2O_4$ bei Ggw. von 18 %ig. A. und H_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$. STORER. — L. in Ammoniumtartrat. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **48**, (1845) 95). Zum Lösen in Weinsäure oder Tartraten ist die gleichzeitige Anwesenheit von NH_3 erforderlich. Es entstehen wahrscheinlich basische Salze. Denn tropft man zur Lsg. in Ammoniumtartrat K_2CrO_4, so fällt zuerst ein ziegelroter Nd. von wahrscheinlich $PbO,PbCrO_4$. C. REICHARD (*Chem. Ztg.* **27**, 924, 943; *C.-B.* **1903**, II, 1107). Kaliumtartrat löst bei Ggw. von 18 %ig. A. und H_2SO_4 nicht. STORER. — L. in Ammoniumsuccinat, WITTSTEIN; nicht bei Ggw. von 18 %ig A. und H_2SO_4, aber bei Ggw. von A. und $(NH_4)_2SO_4$. STORER. — Citronensäure (konz. Lsg.) löst Anglesit schon in der Kälte. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 732). L. in Ammoniumcitrat, SMITH; nicht bei Ggw. von 18 %ig. A. und H_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$. Ammoniumdicitrat oder Kaliumtricitrat lösen bei Ggw. von A. und H_2SO_4. STORER. — Widerstand der gesättigten Lsg. in A. bei 25° 93000 Ohm (A. 90000). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **115**, (1919) 112). — KCN-Lsg verwandelt die ersten Anteile $PbSO_4$, die man zusetzt, vollständig in $Pb(CN)_2$. Das daneben entstehende K_2SO_4 nimmt zu, bis $K_2Pb(SO_4)_2$ entsteht, dessen B. durch $Pb(CN)_2$ verzögert zu werden scheint. Die gel. Menge Pb ist

sehr klein, größer bei höherer Temp. DITTE (229). — Wl. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704).

7. *Metalle* und *Metallverbindungen.* — Ueber letztere s. a. die vorhergehenden Abschnitte. — Bei der Red. mit Na tritt außer dem durch Na bewirkten kein Leuchten auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 708). — MgO wird vielleicht bei 800° angegriffen. W. REINDERS mit F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 226). — SiO_2 wirkt von 720° an auf $PbSO_4$, über 750° mit schnell wachsender Geschwindigkeit. Bei 1000° verläuft die Zers.-Linie steil und fast geradlinig bis zu Ende, wenn $PbSO_4 : SiO_2 = 1:2$, während bei bleireichen Gemischen gegen Ende Verlangsamung eintritt. SiO_2 wirkt günstig auf die Zers. des $PbSO_4$, indem es einesteils PbO aufnimmt, anderenteils bei Ueberschuß das Zusammenschmelzen der M. (durch das Bleisilikat) hindert. S. HILPERT (*Metall.* 5, (1908) 537). [S. a. S. 297 und bei den Bleisilikaten.] — K_2CrO_4 führt ziemlich schnell und fast vollständig in $PbCrO_4$ über. Dagegen ist die Geschwindigkeit der umgekehrten Rk. von K_2SO_4 auf $PbCrO_4$ sehr klein. [Näheres unter $PbCrO_4$.] J. MILBAUER u. K. KOHN (*Z. physik. Chem.* 91, (1916) 410). — Zn red. zu Schwammblei. — Pb verhält sich wie Kohle [s. oben], BERTHIER; liefert [bei Luftzutritt] PbO und SO_2, [hüttenmännische Erfahrung]; daneben (z. B. bei 500°) PbS, dessen Menge mit Zunahme der Temp. und Zeit kleiner wird. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 671). Pulvriges Pb bildet bei 2tägigem Erhitzen auf 480° bis 500° im zugeschm. evakuierten Rohr PbS. REINDERS (58). Einw. von PbO s. unter E^2, a) [S. 290ff.]. PbS wirkt [s. a. beim Abrösten von PbS, S. 282] auf die gleiche Gew.-Menge $PbSO_4$ (also bei etwas mehr als 1 Mol. PbS) von 670° ab, also weit unter dem Schmp. der Bestandteile. Bis 820° gilt die Percy'sche Gleichung $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$. (Gef. bei je 0.5 g PbS und $PbSO_4$ 0.217 g Gew.-Verlust, ber. 0.212, und 0.207 g SO_2.) A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1164). Die Gleichung verlangt 76.3% Pb, während bei der Röstreaktionsarbeit nur 34.8% erhalten werden. Beim ruhigen Schmelzen des fein gepulverten Gemischs gleicher Mol. PbS und $PbSO_4$ erfolgt die Umsetzung nach: $12PbS + 12PbSO_4 = [11Pb + 2PbS]$ (Hartblei) $+ [6PbO + 2PbS + 2PbSO_4]$ (Schlacke) $+ [PbS,SO_2 + 16SO_2]$ (Bleirauch); bei überschüssigem PbS nach $15PbS + 12PbSO_4 = [15Pb + 3PbS] + [4PbO + 2(PbO,PbS)] + [PbS,SO_2 + 20SO_2]$. Beim Eintragen von festem $PbSO_4$ in geschm. Bleiglanz wirken sie aufeinander nach $3PbS + 3PbSO_4 = 3Pb + 2PbO + PbS,SO_2$; beim Eintragen von festem PbS in geschm. $PbSO_4$ (hohe Temp.) nach $5PbS + 15PbSO_4 = 12PbO + 4PbSO_4 + 4(PbS,SO_2) + 8SO_2$. Das Gemisch $12PbO + 12PbS + 6PbSO_4$ liefert nicht $30Pb + 18SO_2$, sondern $[16Pb + PbS] + [4PbO + 4(PbO,PbS) + PbSO_4] + 12SO_2$. J. B. HANNAY (*Chem. N.* 67, (1893) 291; 70, (1894) 43). [S. a. S. 282 und 289.] — FeO und Fe_2O_3 begünstigen die Zers. des $PbSO_4$ beim Erhitzen (weniger als SiO_2); FeO von 800° ab, wobei es einen Teil des abgespaltenen O aufnimmt; Fe_2O_3 unter 900° unbedeutend; bei 1200° geglühtes Fe_2O_3 stärker als rotes. O. PROSKE (*Met. Erz* 10, (1913) 415). Fe_2O_3 wirkt wie SiO_2. HILPERT.

ε) *Zusammensetzung*:

			STAS.
Pb	207	68.32	68.293
SO_4	96	31.68	31.707
$PbSO_4$	303	100.00	100.000

			KLAPROTH.	BERZELIUS.
PbO	223	73.60	73.5	73.615
SO_3	80	26.40	26.5	26.385
PbO,SO_3	303	100.00	100.0	100.000

STAS (*Bull. Acad. Belg.* [2] 10, 308).

		SMITH.	TYSON u. BRUSH. I.		TYSON u. BRUSH. II.	
PbO	73.60	73.26	72.53	72.62	72.34	72.53
SO_3	26.40	26.69	26.43	26.33	26.29	26.28
PbO,SO_3	100.00	99.95	99.71	[illegible]	[illegible]	99.56

Bleivitriol (Anglesit). — Die Summe einschließlich 0.20 SiO_2. E. A. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 20, (1855) 244). — Aus dem Bezirk Castle Dome, Arizona; I. dunkel, D. 6.44, die Summen mit 0.75 und 0.73% Rückstand; II. hell, D. 6.00, die Summen mit 0.83 und 0.75% Rückstand. S. T. TYSON u. G. J. BRUSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 5, (1873) 421). — Andere Analysen bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*), DANA (*Syst.*) und in andern Handbüchern der Mineralogie. — Der von MALLARD u. E. CUMENGE (*Compt. rend.* **113**, (1891) 519; *Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1892) 283) beschriebene Bleivitriol aus dem Kupferlager von Boleo bei Santa Rosalia (Niedercalifornien, Mexiko) ist $CaPb_2(SO_4)_3,2H_2O$. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 32).

c) *Kolloides Bleisulfat.* — 1. Zutropfen von Bleilsg. zu SO_4''-Lsg. Vgl. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145). [S. a. DREAPER, S. 295.] — 2. Man fällt 5 ccm 10%ige Lsg. von protalbinsaurem Na durch 20%ige Bleiacetatlsg., löst den Nd. in w. NaOH, teilt die Lsg. in 2 Teile, versetzt den ersten Teil mit demselben Vol. h. 5%ig. Na_2SO_4-Lsg., wobei $PbSO_4$ nicht ausfällt, tropft zum zweiten Teil verd. H_2SO_4, wodurch jedesmal eine weiße Fällung entsteht, die aber sofort wieder verschwindet, vereinigt beide Teile, dialysiert gegen W., gibt zu der braunen Lsg., die nach 12 Stdn. milchigweiß und opalisierend wird, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Na_2SO_4-Lsg., filtriert, wenn nach einigen Tagen $PbSO_4$ auszufallen beginnt, dampft vorsichtig ein und trocknet im Vakuumexsikkator. — Körnige hellbraune M. — Gef. 9.79% Pb, 2.57 S, (9.79% Pb entsprechen 1.5% S, der überschüssige S ist an Alkali gebunden). W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloidaler Metalle u. ihrer Verbb., Dissert., Erlangen* **1904**, 21).

d) *Saueres Bleisulfat.* $PbH_2(SO_4)_2,H_2O$. — Im System $PbSO_4$ | H_2SO_4 | H_2O tritt bei 0° bis 200° $PbSO_4,H_2SO_4$ nicht als feste Phase auf. A. D. DONK (*Chem. Weekbl.* **13**, (1916) 92). — Aus der Lsg. von $PbSO_4$ in sd. Schwefelsäurehydrat beim Erkalten glänzende Blättchen von $PbSO_4$, dann bei langsamem Zutritt von feuchter Luft d). — Sehr ähnlich dem $BaH_2(SO_4)_2,2H_2O$ [ds. Handb. II, 2, 47]. — Gef. 48.13% Pb, 1.06 H, 47.18 SO_4 (ber. 49.41, 0.95, 45.82). C. SCHULTZ (*Pogg.* **133**, (1868) 137).

E³. *Blei(4)-sulfate. Plumbisulfate.* a) *Basisch.* α) $2PbO_2,SO_3$ (?). — Aus $6PbO,5SO_3$ beim Erhitzen auf 952° bis 962° im trocknen Luftstrom im Rohr. — Weiß bis gelb. H. O. HOFMAN u. W. WANJUKOW (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1912**, 889; *Z. Kryst.* **55**, (1915) 111).

β) $3PbO_2,2SO_3$ (?). — Entsteht bei der Entladung des Akkumators. — Rot. FRANKLAND. [S. S. 236.]

γ) $PbOSO_4,H_2O$. — Bei der Hydrolyse von $Pb(SO_4)_2$ vor PbO_2. F. DOLEZALEK u. K. FINCKH (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 82 [I]). — Die Löslichkeit in H_2SO_4 steigt mit zunehmender Säurekonz. schnell an.

Konz. der H_2SO_4 g in 1 l bei 15°	Konz. der H_2SO_4 Mol in 1 Mol W. (v)	Löslichkeit bei 22° Millimole in 1 l
948	0.304	0.00
1014	0.348	1.8
1081	0.397	3.0
1098	0.407	3.9
1130	0.435	5.3
1180	0.477	14.4
1217	0.515	23.3
1253	0.558	37.2

Die Grenzsäure für den Uebergang in b) bei 22° hat die Konz. $v_0 = 0.59$. F. DOLEZALEK u. K. FINCKH (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 321 [II]). Zerfällt bei genügender Verd. der H_2SO_4 unter B. von PbO_2. Die hydrolytischen Grenzkonzz. sind folgende:

t°	H_2SO_4		
	D.[15]	%	Mole auf 1 Mol. H_2O
0	1.458	55.8	0.232
17.2	1.525	62.0	0 300
25	1.558	64.9	0.340
40	1.599	68.4	0.398
50	1.618	70.2	0.433

b) *Normal.* $Pb(SO_4)_2$. *Bleidisulfat.* — Findet sich im Schlamm und in der H_2SO_4 der Akkumulatoren. K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 267). — 1. Elektrolyse von H_2SO_4, D. 1.7 bis 1.8, während mehrerer Stunden mit Diaphragma zwischen anodischen Walzbleiblechen und einer kathodischen Bleirohrkühlschlange mit 2 bis 6 Amp./qdm an der Anode bei höchstens 30° im reichlich großen Anodenraum. In diesem erscheint meist bald eine weiße Trübung; allmählich setzt sich ein weißer Schlamm ab (die rohe Verb.), während sich die Fl. durch Lösen der Verb. in H_2SO_4 blaß grünlichgelb färbt. PbO_2 von den Anoden ist durch angesäuerte $NaNO_2$-Lsg. und Reiben mit Sand zu entfernen. Man bringt den ganzen Inhalt des Anodenraums in eine gut verschlossene Flasche, läßt einige Tage absetzen, gießt die Fl. ab, streicht den Schlamm auf Tonplatten, legt sie einige Stdn. in den Exsikkator, überträgt die M. auf neue Tonplatten, bringt wieder in den Exsikkator usf. Stromausbeute 60 % an 60- bis 85 %igem $Pb(SO_4)_2$. Reinere (85 bis 99 % $Pb(SO_4)_2$) körnige Krusten werden erhalten, wenn man die Temp. 1 Std. vor Beendigung des Vers. auf 40° bis 50° steigen und die abgeheberte grüngelbe Anodenfl. gut verstopft erkalten läßt. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 343). Läßt sich von anhaftender H_2SO_4 nicht vollständig befreien. DOLEZALEK u. FINCKH (I). — 2. Aus der gelben Lsg. von $PbFl_4$ [s. dieses; auch aus der von $Pb(C_2H_3O_2)_4$] in überschüssiger H_2SO_4 unter zeitweisem Erwärmen auf 100° in mehr als 2 Monaten. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 11). Die Ergebnisse befriedigen nicht. ELBS u. FISCHER. Die B. aus $Pb(C_2H_3O_2)_4$ durch konz. H_2SO_4 läßt sich mit befriedigender Sicherheit nicht feststellen. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 221). — 3. Einw. von H_2SO_4 auf Pb_3O_4 oder PbO_2 gibt Prodd. mit mehr oder minder $Pb(SO_4)_2$, die es vorteilhaft in annähernder Reinheit nicht zu gewinnen gestatten. ELBS u. FISCHER. — 4. In Lsg. aus Alkaliplumbit durch $K_2S_2O_8$ vor PbO_2 [S. 216]. PANOPOLUS.

Weißes, meist etwas grünlichgelb stichiges undeutlich kristallinisches Pulver. Unter H_2SO_4, D. 1.7, bei Zimmertemp. im Dunkeln anscheinend unbegrenzt haltbar. ELBS u. FISCHER. Wird am besten unter vollständig konz. H_2SO_4 aufbewahrt. DOLEZALEK u. FINCKH (II, 327). — Wl. in konz. H_2SO_4 und in $H_2S_2O_7$ mit blaugrüngelber Farbe. Die gesättigte Lsg. der rohen Verb. in konz. H_2SO_4 enthält bei 30° in 100 ccm annähernd 0.345 g $Pb(SO_4)_2$ neben 0.030 g $PbSO_4$. ELBS u. FISCHER (345). Die Löslichkeit fällt zunächst mit zunehmender SO_4''-Konz. und steigt dann, wohl infolge der B. von $H_2Pb(SO_4)_3$ [s. unter c)]:

Konz. der H_2SO_4		Löslichkeit bei 22° Millimol. in 1 l
g in 1 l bei 15°	Mol. in 1 Mol. W. (v)	
1352	0.699	40.5
1470	0.917	23.3
1532	1.11	23.7
1631	1.54	49.6
1698	2.08	83.5
1703	2.13	89.2

DOLEZALEK u. FINCKH (II, 321). Ungefähre Löslichkeit in 7.45 n. H_2SO_4 3×10^{-4} g-Mol./l bei 25°. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 209). — In H_2SO_4, D. 1.80, und stärkerer als solches vorhanden. Die Lsg. wird bei etwa 100° unter O-Entw. zers. — W. zers. augenblicklich [auch K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 47)] in H_2SO_4 und PbO_2 bzw. PbO_2,xH_2O. Verd. H_2SO_4 hydrolysiert umso schneller, je verdünnter sie ist; Grenze bei Zimmerwärme bei etwa D. 1.650 bis 1.653. In stärker werdender H_2SO_4 darf immer höher (z. B. bei D. 1.70 auf 50°) erwärmt werden, ehe sich PbO_2 abscheidet. ELBS u. FISCHER (345). Die Hydrolyse verläuft in 2 Stufen mit a, γ) als Zwischenprod. DOLEZALEK u. FINCKH (I). — Ll. in überschüssiger k. 20%ig. NaOH-Lsg. Es ist zweifelhaft, ob $PbO(ONa)_2$ oder $Pb(ONa)_4$ entsteht. Die alkal. Lsg. liefert beim Neutralisieren mit einer Säure einen rotbraunen voluminösen (genau wie $Fe(OH)_3$ aussehenden) Nd., l. in Alkalihydroxyd zu Plumbat. in k. HCl zu $PbCl_4$, in Eisessig zu $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Konz. H_2SO_4 erzeugt aus ihm PbO_2, $PbSO_4$ und O, nicht $Pb(SO_4)_2$ in faßbarer Menge. Beim Trocknen an der Luft in Zimmerwärme wird er allmählich dunkler, verliert seine große Rk.-Fähigkeit und geht schließlich in PbO_2 über. ELBS u. FISCHER (346). — Ll. in k. konz. HCl mit gelber Farbe zu $PbCl_4$ bzw. H_2PbCl_6. Die Lsg. scheidet mit NH_4Cl bzw. HCl nach einigem Schütteln gelbe Kristalle von $(NH_4)_2PbCl_6$ bzw. H_2PbCO_6 aus. [Die Lsg. bleibt auf Zusatz von $NaC_2H_3O_2$-Lsg. zunächst klar, scheidet aber in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen reichlich PbO_2 ab. ELBS.] Reichlich l. in Eisessig, z. T. unter B. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Trägt man es in kleinen Anteilen in Eisessig von 40° bis 50° ein, so kristallisieren beim Erkalten reichlich weiße Nadeln. Klar l. in k. konz., mit Eisessig schwach angesäuerter $NaC_2H_3O_2$-Lsg. unter B. von $Na_2Pb(C_2H_3O_2)_6$. — Starkes Oxydationsmittel, das in den meisten Fällen wie PbO_2, aber kräftiger wirkt. Sind die Lsgg. der zu oxydierenden Stoffe sehr verd., so zeigt sich zunächst hydrolytische Spaltung; sonst aber ist kein PbO_2, sondern sofortiger Uebergang in $PbSO_4$ zu bemerken. Ferrosalzlsgg. werden bei Zimmerwärme zu Ferrisalz, A. zu Aldehyd, Oxalsäure zu CO_2; aus Halogenwasserstoffsäuren werden die Halogene frei; J wird zu HJO_3 oxydiert. ELBS u. FISCHER (345, 346). Die Oxydationskraft ist am stärksten in H_2SO_4 mit 0.57 Mol H_2SO_4 in 1 l W. bei 11.5°, d. h. bei der Säurekonz., die a) in b) überführt. Sie nimmt mit wachsender und fallender Konz. der H_2SO_4 ab. Entsprechend ist das Oxydationspotential bei rd. 0.6 Mol H_2SO_4 am höchsten, 1.90 Volt, und fällt für 0.5 Mol auf 1.87 Volt, für 0.7, 0.8 und 1.2 Mol auf 1.89, 1.88 und 1.85 Volt ab. Die stärkste Oxydation bei t° erfolgt bei einer Säurestärke $v_0 = 0.55 + 0.0019$ t. DOLEZALEK u. FINCKH (II, 327). Besorgt wohl die Oxydation des Benzols zu p-Benzochinon bei Elektrolyse mit Pb-Anode in Ggw. von H_2SO_4. R. KEMPF (*J. prakt. Chem.* [2] 83, (1911) 329).

c) *Sauer.* $H_2Pb(SO_4)_3$. *Plumbisulfatschwefelsäure, Trisulfatometableisäure.* — Für ihr Bestehen spricht das der Salze $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ und $K_2Pb(SO_4)_3$. DOLEZALEK u. FINCKH (II, 321). Vgl. ELBS u. FISCHER (345). — 1. Entsteht wohl beim Lösen von b) in stark konz. H_2SO_4. [Vgl. S. 308.] — 2. Ihre grünlich-gelbe Lsg., zusammen mit einem weißen Nd. von b), erhält man durch Elektrolyse von H_2SO_4, D. über 1.65, zwischen Pb-Elektroden unter 50° mit 0.5 bis 10 Amp./qdm. — 3. Man trägt frisch gefälltes PbO_2, aq. in rauchende H_2SO_4 ein und läßt etwa einen Tag stehen. — Ueber B. und Zerfall im Akkumulator s. S. 237. — W. zers. [wie b)] in PbO_2, aq. und H_2SO_4. Die Rk. ist umkehrbar [s. Darst. (3)]. W. ESCH (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 297).

F. *Bleipyrosulfat.* PbS_2O_7. [?]. — Durch Einw. von SO_3 auf trockenes fein zerriebenes $PbSO_4$ (20 bis 50 g) bei gewöhnlicher Temp. Es gelang nicht, eine reine Verb. zu erhalten. $PbSO_4$ nimmt weit weniger SO_3 auf als der Zus. von F. entspricht. — Lockere oder schwach gesinterte M. Zieht lebhaft Feuchtigkeit an. Zischt mit W. unter

starker Erhitzung. [Keine Analyse.] H. SCHULZE (*Ber.* 17, (1884) 2707). Ist vielleicht, auch komplex in der Lsg. von $PbSO_4$ in rauchender H_2SO_4 vorhanden. H. DITZ u. F. KANHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 136).

G. *Bleipersulfat.* $PbS_2O_8,3(?)H_2O$. — Isomer mit $Pb(SO_4)_2$. — Freie $H_2S_2O_8$ wird mit $PbCO_3$ versetzt. Damit sich kein PbO_2 abscheidet, muß die Lsg. sauer bleiben. Eindunsten in der Leere. — Undeutliche zerfließliche Kristalle. Aeußerst ll. in W. (bei Ggw. von H_2SO_4). Alkalihydroxyde fällen aus der Lsg. zunächst $Pb(OH)_2$, das sich schnell in PbO_2 verwandelt. H. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 782).

H. *Bleithiosulfat.* PbS_2O_3. — 1. Man fällt $Pb(NO_3)_2$ durch CaS_2O_3, HERSCHEL (*Edinb. phil. J.* 2, (1819) 154; *N. Tr.* 5, (1819), II, 308); durch Zutröpfeln konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* 40, (1907) 1355). Man mischt die Lsg. von 12.5 g $Na_2S_2O_3$ in 150 ccm W. mit der aeq. von $Pb(NO_3)_2$, wäscht mehrere Male durch Dekantieren, filtriert und trocknet im Vakuumexsikkator. W. H. PERKINS u. A. TH. KING (*J. Chem. Soc.* 103, (1913) 303). Beim Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$ mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ im verschlossenen Rohr im Wasserbad bildeten sich PbS, S und Na_2SO_4. PERKINS u. KING (307). Setzt man zu sd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. h. konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg., so entsteht ein weißer Nd., H. VOHL (*Ann.* 96, (1855) 242; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 177), der nach langem Kochen grau, aber nicht schwarz wird. FR. FAKTOR (*Z. anal. Chem.* 39, (1900) 351). [S. a. unter PbS, S. 277.] — 2. Mischen der h. verd. Lsgg. von 2 T. $Na_2S_2O_3$ und 3 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Auswaschen mit viel w. Wasser. KESSLER (*Pogg.* 74, (1848) 249; *J. B.* 1847/48, 376). Wird $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu wss. $Na_2S_2O_3$ gefügt, so erhält man aus der Mutterlauge wasserfreie Kristalle [frei von Na? KRAUT (*ds. Handb. 6. Aufl.*, III, 233)]. LETTS (*Chem. N.* 22, (1870) 238; *Ber.* 3, (1870) 922). Man mischt gleiche Vol. der Lsgg. von 189.5 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ und 124 g $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$ in je 2 l W., wäscht und trocknet den kristallinischen Nd. bei niedriger Temp. Die Umsetzung ist vollständig. Bildungswärme aus den Elementen +0.76 Kal. J. FOGH (*Compt. rend.* 110, (1890) 522; *Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 44). Aus 0.5n. und konzentrierteren Lsgg. fällt $2PbS_2O_3,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. dieses], das auch durch sechsmalige einstündige Behandlung mit W. nicht zu zers. ist. PERKINS u. KING (304). Man setzt zu klarer zieml. konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. so lange $Na_2S_2O_3$ in k. gesättigter Lsg., wie noch ein Nd. entsteht, wäscht das sich schnell absetzende kristallinische Pulver mit W., und trocknet über H_2SO_4 im Exsikkator. P. JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschwefligs. Natrons auf Metallsalze, Dissert. Berlin* 1885, 21). Nur sehr verd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (n./50) liefert die fast reine Verb., deren Entstehung durch $Na_2S_2O_3$-Ueberschuß begünstigt wird. PERKINS u. KING (303). — 3. Man fällt h.-gesättigte Bleiformiatlsg. mit $^1/_3$ Aeq.$Na_2S_2O_3$ und kühlt schnell ab. PERKINS u. KING (305). — 4. Man fügt zur Lsg. von 4.14 g (3 Mol.) wasserfreiem Bleitrichloracetat in einer kleinen Menge W. 8.36 ccm 1.04n. $Na_2S_2O_3$ (2 Mol.), läßt stehen, filtriert und wäscht mit wenig Wasser. PERKINS u. KING (304). — 5. Aus PbO_2 durch überschüssige $Na_2S_2O_3$-Lsg. bei Ggw. von Essigsäure [s. S. 222]. CHWALA u. COLLE. — 6. Mit überschüssigem PbO versetzte Pentathionsäure verwandelt sich bald in PbS_2O_3. WACKENRODER.

Weißes Pulver, HERSCHEL; nach (2) kristallinisch, weil es ziemlich langsam fällt. PERKINS u. KING (303). — Luftbeständig und bei gewöhnlicher Temp. durchaus haltbar. MEYER u. EGGELING. Schwärzt sich schon unter 100°. Stärkeres Erhitzen unter Luftabschluß entwickelt SO_2 und führt in ein Gemenge von $PbSO_4$ und PbS [auch S, FOGH (57)] über. Verbrennt beim Erhitzen unter Luftzutritt mit schwacher Flamme. HERSCHEL. Bleibt bei 100° weiß, färbt sich bei 200° dunkel, RAMMELSBERG; wenig über 100°, PAPE; zers. sich bei 120° unter Luftzutritt. JOCHUM. Liefert beim Er-

hitzen in der Retorte S, SO_2 und 78.57% eines grauen pulvrigen Gemenges von PbS und $PbSO_4$. RAMMELSBERG. — L. in 3266 T. W., HERSCHEL; etwa 0.03 g in 100 g W., RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 308); in Spuren. JOCHUM. Sd. W. zers., bei langem Kochen, JOCHUM, zu PbS. Daneben entsteht H_2SO_4 [unbekannte Quelle], PbS_3O_6 unter Absorption von —0.5 Kal. für festes, —3 für gel. PbS_3O_6, FOGH (57); beides nicht, PERKINS u. KING; bei 140° im verschlossenen Rohr Schwefel, NORTON (*Chem. N.* 89, (1909) 254); S und $PbSO_4$, wohl nach $4PbS_2O_3 = PbS + 4S + 3PbSO_4$. Spuren H_2S werden entwickelt. Die Fl. wird schwach sauer. Die Umwandlung findet namentlich leicht in Ggw. von überschüssigem $Na_2S_2O_3$ statt, wohl nach $PbS_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 = PbS + 4S + 3Na_2SO_4$. PERKINS u. KING (305). Dissoziationskonstante $[Pb^{\cdot\cdot}][S_2O_3'']:[PbS_2O_3] = 1.5 \times 10^{-4}$. A. SLATOR (*Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 121). — L. in Alkalithiosulfaten zu Doppelsalzen, RAMMELSBERG; nach dem Trocknen in verd. $Na_2S_2O_3$-Lsg. außerordentlich langsam. FOGH (48). Einige Min. langes Erhitzen (von 1.311 g) mit $Na_2S_2O_3$ (20 ccm 0.99 n.) im verschlossenen Rohr im Wasserbad zers. zu PbS, S und Na_2SO_4. PERKINS u. KING (306). — Einw. von PCl_5 s. ds. Handb. I, 3, 321. — Eine Lsg. von J in HJ bildet, wenn sie verd. ist, Tetrathionsäure, bei möglichster Konz. Pentathionsäure. T. FAKAMATSU u. W. SMITH (*J. Chem. Soc.* 37. 592; *J. B.* 1880, 259). — Gef. 70.3% PbO, HERSCHEL; 69.34 (ber. 69.91), RAMMELSBERG; nach (2) 69.37, 69.26, 69.35 PbO (ber. 69.25), JOCHUM: nach (1) 64.50 Pb, 20.32 S (ber. 64.85, 20.10), verbraucht für 1 g 30.8, 31.0, 30.7 ccm 0.1 n.-J (ber. 31.3); nach (2) 19.6 S, 30.6 ccm 0.1 n.-J, PERKINS u. KING (303); nach (2) 64.9 Pb u. 20.1 S, FOGH (44), nach dessen Arbeitsweise weniger als 17% S, PERKINS u. KING (303); nach (3) 19.6, nach (4) 20.0 S. PERKINS u. KING (305). Ein fast weißes krümeliges Pulver von MERCK enthielt 93.75 oder 93.5% PbS_2O_3. A. GUTMANN (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 500).

J. *Bleipolythionate.* a) *Bleidithionate.* *Bleihyposulfate.* a¹) *Basisch.* PbO,PbS_2O_6,xH_2O. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Die Lsg. von a²) wird mit einer unzureichenden Menge NH_3 versetzt. — Weiße sehr zarte alkal. reagierende Nadeln. An der Luft nimmt 1 Mol. PbO deren CO_2 auf. — Swl. in W. — Digerieren mit HNO_3 liefert 85.09% $PbSO_4$, worauf H_2SO_4 aus der Fl. noch 11% $PbSO_4$ fällt (ber. 96.81). HEEREN (*Pogg.* 7, (1826) 171).

β) *Mit 10 Mol. H_2O* [?]. — Man zers. α) oder a²) durch überschüssiges NH_3. — Weißes zartes Pulver. Reagiert alkal. — CO_2 zers. Swl. in W. — Besteht aus ungefähr 81 T. (10 Mol.) PbO, 5 T. (1 Mol.) S_2O_5 und 14 T. (20 Mol.) H_2O. HEEREN.

a²) *Normal.* $PbS_2O_6,4H_2O$. — Man löst bei gelinder Wärme $PbCO_3$ in wss. $H_2S_2O_6$ und läßt freiwillig verdunsten. HEEREN. — Aus der Aufschwemmung von PbO_2 in W. (entgegen MnS_2O_6) durch SO_2 nicht zu erhalten. [Vgl. S. 222 und unten.] — Farblose große doppelbrechende luftbeständige Kristalle, die mit denen des Sr- und Ca-Salzes fast übereinstimmen. HEEREN. Trigonal trapezoëdrisch. $\alpha = 81°19'$ (1 : 1.5160). [Nach G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 80) sind die einzelnen Blätter der Kristalle monoklin. S. a. bei Pb und Ba, dagegen BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* 1883, I, 96).] Beim Verdunsten k. gesättigter Lsgg. [die unten eine etwa 1 cm dicke Schicht festes Salz haben, bei 25°, WYROUBOFF (52)] meist Tafeln von c{111} mit r{100} und ϱ{22$\bar{1}$}, aber auch Rhomboëder; untergeordnet noch eine große Anzahl von Rhomboëdern, trigonale Trapezoëder und Formen 2. Art. Zwillinge nach c von 2 entgegengesetzt und gleich drehenden Individuen. (100) : (111) = 60° 22'; (201) : (111) = 45° 25 ½'. BŘEZINA (*Ber. Wien. Akad.* 64, (1871) 289). Ohne deutliche Spaltbarkeit; Härtekurven auf c, r und angeschliffenen Prismen von Kreisen nicht zu unterscheiden. EXNER (*Unters. über d. Härte an Krystallflächen, Wien* 1873, 48). — D. 3.238, J. BEHR (*N. Jahrb. Miner.* 1903, I, 135; *Z. Kryst.* 41, (1906) 667); 3.199. GOSSNER bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 706). — Brechungsindices $\omega = 1.6295$ und $\epsilon = 1.6492$ für C, 1.6351 und 1.6531 für D, 1.6481 und 1.6666 für F. TOPSÖE u.

Christiansen (*Danske Skrifter* 9, (1873) 661; *Pogg. Ergänz.* 6, (1874) 578). Drehungsvermögen C: 4.09°; D: 5.53°; E: 7.25°; F: 8.88°. Pape (*Pogg.* 139, (1870) 233). Die natürliche und die magnetische Drehung der Polarisationsebene scheinen gemäß dem Gesetz von Wiedemann für verschiedene Wellenlängen proportional zu sein. J. Dahlen (*Z. wiss. Phot.* 14, (1915) 315). Kristallographisches und Optisches auch bei Groth (*Pogg.* 135, (1868) 663); Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 227); Baker (*Chem. N.* 36, (1877) 203); Klocke (*N. Jahrb. Miner.* 1886, II, 97); G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* 7, (1884) 51). Nach letztern beiden ist das Drehungsvermögen nicht eine spezifische, sondern zufällige Eigenschaft der Verb. — Die Wärmeleitung ist parallel und senkrecht zur Hauptachse wenig verschieden, letztere kleiner. Lang (*Ber. Wien. Akad.* 54, (1866) 173). Verwitterungsfläche ein nach der Hauptachse verlängertes Ellipsoïd, c : a + 1.1. Sohncke (*Z. Kryst.* 4, (1880) 230). — Schmeckt sehr süß, etwas herb. — Liefert beim Glühen 69.36 % $PbSO_4$ (ber. 69.02). Sll. in W., Heeren, Chancel u. Diacon (*Compt. rend.* 56, (1863) 716), unter Verbrauch von 8.6 WE. Thomsen (*Thermochem. Unterss.* I, 385). SO_2 zers. die wss. Lsg., selbst bei 5°, sofort unter Fällung von $PbSO_3$ und Freimachen von Dithionsäure. H. C. H. Carpenter (*Proc. Chem. Soc.* 17, (1901) 203; *J. Chem. Soc.* 81, (1902) 1). Einw. von NH_3 s. unter a[1]).

			Heeren.
PbO	223	50.8	51.04
S_2O_5	144	32.8	33.01
$4H_2O$	72	16.4	15.95
$PbO,S_2O_5,4H_2O$	439	100.0	100.00

b) *Bleitrithionat.* PbS_3O_6, [? xH_2O]. — Nach dem Trocknen in der Leere wasserfrei. Fogh (59). — 1. Aus wss. $H_2S_3O_6$ und Bleisalzen. Langlois. — 2. Man läßt die Mischung der gesättigten Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Na_2S_3O_6$ mehrere Tage im verschlossenen Kolben stehen und trocknet in der Leere. Bildungswärme der krist. Verb. + 285.2 WE. Fogh (59). — 3. Aus PbS_2O_3 (5 g) durch langes Kochen (3 Stdn.) mit W. unter Absorption von 3 WE., teils mit PbS im Nd., teils im Filtrat. Fogh (57). Entsteht so nicht. Das $Pb_2S_2O_3$ war jedenfalls unrein. Die Berechnungen von Fogh sind falsch. Perkins u. King (300). — Weißer, sich in der Wärme schwärzender Nd. Langlois. Sehr feine kleine Nadeln. Bei gewöhnlicher Temp. sehr beständig. Schwaches Erhitzen entw. S-Geruch, stärkeres unter Schwärzung S und SO_2. Fogh (59, 61). Wl. in Wasser. Chancel u. Diacon. Lösungswärme —5 WE. aus der Löslichkeit in konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. Fogh (60). Die Lsg. in $Na_2S_2O_3$ ist unbeständig. A. u. L. Lumière u. Seyewetz (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 797).

c) *Bleitetrathionat.* $PbS_4O_6,2H_2O$. — 1. Aus wss. PbS_2O_3 fällt Jod PbJ_2, während c) mit einer Spur PbJ_2 gel. bleibt. Fordos u. Gélis (*Compt. rend.* 15, (1842) 920; *Ann.* 44, (1842) 217; *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 349). Das nach (2) unter H. [S. 310] dargestellte PbS_2O_3 wird noch feucht mit 1 T. Jod einige Tage lang häufig umgerührt. Kessler. — 2. Durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 zu einem in W. aufgeschwemmten Gemenge von PbS_2O_3 und PbO_2. Chancel u. Diacon (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 151). — 3. Aus dem Gemisch von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit konz. $H_2S_4O_6$ durch A. Trocknen an der Luft. Kessler. — 4. Durch PbO_2 wird freie $H_2S_5O_6$ in h. Lsg. unmittelbar in H_2O und c) verwandelt. Chancel u. Diacon. — 5. Vorübergehend aus PbO_2 und ungenügendem PbO_2 in Ggw. von Essigsäure. [Vgl. S. 222.] Chwala u. Colle. — Nach (3) glänzende Blättchen. Die Lsg. setzt beim Abdunsten, auch in der Leere, ständig Krusten von S, $PbSO_4$ und PbS_2O_3 ab. Kessler. Die Lsg. in $Na_2S_2O_3$ ist unbeständig. Lumière u. Seyewetz (797). — Gef. nach (3) 47.87 % PbO (ber. 47.75). Kessler.

d) *Bleipentathionate.* α) *Normal.* PbS_5O_6. — In 21° Bé. starker Lsg. durch Neutralisieren von wss. $H_2S_5O_6$ (10° Bé.) mit $PbCO_3$. — Die unbeständige Lsg. setzt sich

mit $Na_2S_2O_3$ um zu $PbSO_3$, $Na_2Pb(S_5O_6)_2$ und S; scheidet auf unbelichteter AgCl-Citratemulsion reichlich S ab. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (793).

β) Sauer. $PbH_2(S_5O_6)_2$. — $Na_2S_2O_3$ entw. mit der Lsg. SO_2 und scheidet S ab, während $Na_2Pb(S_5O_6)_2$ in Lsg. bleibt. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (795).

III. Blei, Schwefel und Stickstoff. A. PbN_2S_2. *Dithioimidblei.* — Aus konz. N_4S_4-Lsg. und PbJ_2. — Orangeroter Nd. [Keine Analyse.] O. RUFF u. E. GEISEL (*Ber.* **38**, (1905) 1152).

B. *Ammoniumbleisulfate.* a) *Blei(2)-Verbindung, Ammoniumplumbosulfat.* $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$. — 1. $PbSO_4$ löst sich reichlich in h. wss. $(NH_4)_2SO_4$ infolge der B. eines Doppelsalzes, das sich beim Erkalten abscheidet. Man versetzt mäßig starke $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit überschüssiger verd. H_2SO_4, neutralisiert mit NH_3, erhitzt fast bis zum Sieden, und läßt, nachdem sich der Nd. völlig (wenn nötig nach Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$) gel. hat, erkalten. Setzen sich beim Erkalten keine Kristalle ab, so erhitzt man die Fl. wieder und fügt so lange H_2SO_4 hinzu, bis sie anfängt sich zu trüben. Das Doppelsalz scheint sich besonders leicht in einer Fl. zu bilden, die viel $(NH_4)C_2H_3O_2$ enthält. WÖHLER u. LITTON (*Ann.* **43**, (1842) 126). Schütteln von $PbSO_4$ mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. [s. a. Nachtrag], BARRE (*Compt. rend.* **149**, (1909) 292); schneller beim Kochen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 221). Bei 25° muß die $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. über 3n. sein, wenn das Doppelsalz und nicht $PbSO_4$ die feste Phase bilden soll. J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 199). Bildungswärme aus den Einzelsalzen für fl. und festes W. +1.982 WE. M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **24**, (1911) 201 [II]). — 2. Gibt man konz. NH_4Cl-Lsg. auf überschüssiges $PbSO_4$, so entsteht bald ein dichter Kristallfilz des Doppelsulfats, der die Lsg. vollständig einschließt. DITTE. [S. a. S. 302.] — 3. B. aus $PbSO_4$ und NH_3 s. S. 299.

Wasserhelle kleine Kristalle. — Hinterläßt beim Glühen unter Sublimation von $(NH_4)_2SO_4$ 69.8% $PbSO_4$. W. macht die Kristalle milchweiß, zieht das $(NH_4)_2SO_4$ aus und hinterläßt nach dem Auskochen 69.2% $PbSO_4$. WÖHLER u. LITTON. Zers. erfolgt nicht, wenn das W. bei 13° mindestens 7.89, bei 70° 9.98% $(NH_4)_2SO_4$ enthält. Bei gleichzeitiger Sättigung mit $PbCl_2$ sind die die Zers. verhindernden Mengen $(NH_4)_2SO_4$ viel kleiner. DITTE. Die Beständigkeit erfordert in der Lsg. bei 20° 12.17% $(NH_4)_2SO_4$, bei 50° 16.15, bei 75° 19.52, bei 100° 22.74. Auf der andern Seite begrenzt die Löslichkeitskurve des $(NH_4)_2SO_4$ das Existenzgebiet. — Gef. 38.1 u. 37.2% SO_3 (ber. 36.7). BARRE.

			LITTON.	BARRE.	
$(NH_4)_2SO_4$	132	30.34	30.3	31.5	30.8
$PbSO_4$	303	69.66	69.8	69.0	69.1
$(NH_4)_2SO_4,PbSO_4$	435	100.00	100.1	100.5	99.9

b) *Blei(4)-Verbindung, Ammoniumplumbisulfat.* $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$. — 1. Man erwärmt die vom $Pb(SO_4)_2$ [S. 308] abgegossene Mutterlauge mit fein gepulvertem $(NH_4)_2SO_4$ oder $(NH_4)_2CO_3$ einige Min. auf 50° bis 100° und läßt die gelb gewordene Fl. stehen, bis sich b) als Schlamm abscheidet. — 2. Man elektrolysiert H_2SO_4 wie bei $Pb(SO_4)_2$, wobei man die Temp. anfänglich auf 40° bis 60° steigen läßt und zeitweise zur Anodenfl. unter Umrühren etwas gepulvertes $(NH_4)_2CO_3$ oder mit verd. H_2SO_4 fein angeriebenes $(NH_4)_2SO_4$ setzt. Stromausbeute 60 bis 70%. Eine Reinigung ist nicht durchführbar, namentlich nicht, wenn sich mit der konz. H_2SO_4 eine etwas gelatinöse knetbare M. gebildet hat. Das Prod. enthält im Mittel 75% reines Salz. Schöpft man bei größern Mengen Schlamm die am reinsten gelben Schichten möglichst getrennt heraus, so kann die Reinheit bis auf 99% steigen. — Gelbes undeutlich kristallinisches

Pulver. Beständiger als $(Pb(SO_4)_2$ [S. 308]. Fast unl. in k. H_2SO_4, D. 1.7, swl. in der Wärme; etwas mehr l. in reinem H_2SO_4,H_2O; ziemlich reichlich l. in rauchender H_2SO_4. Zieht diese Lsg. an der Luft langsam W. an, so scheidet sich die Verb. pulvrig an der Säureoberfläche ab. Verhalten gegen H_2O, NaOH, HCl, Eisessig, $NaC_2H_3O_2$ und Oxydationswrkg. wie bei $Pb(SO_4)_2$; nur erfolgen die Rkk. beträchlich langsamer. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 346).

C. *Bleithiosulfat-Verbindungen.* a) *Hydrazinbleithiosulfat.* $2(N_2H_4)H_2S_2O_3,PbS_2O_3.H_2O$. — Man behandelt lauwarmes wss. $PbCl_2$ mit $(N_2H_4)H_2S_2O_3$, löst das PbS_2O_3 (zum größten Teil) in einem starken Ueberschuß des Hydrazinsalzes, fällt das lauwarme Filtrat mit A. und wäscht mit A. enthaltendem W., dann mit A. — Silberig glänzende rechteckige Blättchen. Bei etwa 100° unter Bräunung weich; schm. bei 122° bis 123° zu einer braunen Fl. Unl. in W. und A.; l. in stark verd. HNO_3 und HCl. Rauchende HNO_3 zers. heftig unter Abscheidung von $PbSO_4$. A. FERRATINI (*Gazz. chim. ital.* 42, (1912) I, 158).

	Berechnet	FERRATINI. Gefunden	
N	10.89	11.25	11.30
Pb	40.04	39.96	
S	24.88	25.42	25.11

b) *Ammoniumbleithiosulfat.* $(NH_4)_4Pb(S_2O_3)_3,3H_2O$. — Man löst PbS_2O_3 in mäßig starker $(NH_4)_2S_2O_3$-Lsg. unter Schütteln und gelindem Erwärmen und läßt freiwillig verdunsten. In der Siedhitze würde PbS niederfallen. Auch beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich etwas PbS ab. — Wasserhelle Tafeln des rhombischen Systems. Kombinationen eines Prismas von 150° 50′, dessen stumpfe Kanten durch das Makropinakoid abgestumpft werden, wodurch die Kristalle einen tafelartigen Habitus erhalten; dazu kommt ein Makrodoma, das mit dem Pinakoid einen Winkel von 104° 50′ bildet. — Ll. und vollständig in k. W. Die Lsg. setzt nach einigen Minuten, schneller beim Erwärmen PbS_2O_3 in Flittern ab, beim Erhitzen im Gemenge mit PbS. Sulfate trüben sie nicht sofort. — Gef. 9.79% NH_3, 34.45 PbO (ber. 10.16, 33.33). RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1892) 312).

D. *Salze substituierter Schwefelsäuren.* a) *Bleiamidosulfonat.* $Pb(NH_2SO_3)_2,H_2O$. — Am besten durch Neutralisieren der Amidosulfonsäure mit Bleihydroxyd. Eindunsten zum Sirup und langes Stehenlassen. — Kleine stumpfe rosettenförmig gruppierte Nadeln. Nicht zerfließlich. Sll. BERGLUND (*Om Amidosulfonsyra,* 24 in *Acta Lund* 13, (1876/77)).

			BERGLUND.
Pb	207	49.64	49.68
$2NH_2$	32	7.67	
$2SO_3$	160	38.37	
H_2O	18	4.32	4.21
$Pb(NH_2SO_3)_2,H_2O$	417	100.00	

b) *Bleiimidosulfonate.* α) *Basisch.* $Pb(OH)N[Pb(OH)SO_3]_2$. — Man setzt zu der klaren gemischten Lsg. von sehr verd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$- und Ammoniumimidosulfonat NH_3 in kleinen Anteilen unter starkem Rühren so lange, bis die milchige Fällung kristallinisch wird. Ein etwaiger Ueberschuß von NH_3 ist mit Essigsäure zu neutralisieren. — Mkr. Kristalle von zusammengedrückter prismatischer Form. Bis 110° unverändert. Gegen W. beständig. Aeußerst ll. in Säuren. Die Aufschlämmung in W. gibt bei der Behandlung mit H_2S die freie Säure. E. BERGLUND (*Om Imidosulfonsyra,* 33 in *Acta Lund.* 12 [II], 1875/76).

			Berglund.	
3Pb	621.00	73.40	73.04	73.15
3O	48.00	5.76		
3H	3.00	0.36		
N	14.00	1.66		1.12
$2SO_3$	160.00	18.91	19.29	19.00
$Pb(OH)N[Pb(OH)SO_3]_2$	846.00	100.00		

β) *Normal.* — Aus α) durch verd. H_2SO_4; das Filtrat vom $PbSO_4$ wird langsam abgedunstet. — Unkristallinische unbeständige M. Sll. in W. Zers. sich in Lsg. leicht bei höherer Temp. unter B. von $PbSO_4$, sodaß die Verb. wohl nicht rein erhalten werden kann. Berglund (21).

c) $Pb(NO)(SO_3)_2$. *Bleinitrosodisulfonat. Bleiperoxylaminsulfonat.* (?) — Ist in Ggw. von konz. H_2SO_4 nicht beständig. Denn die blaue Lsg. von $H_2(NO)(SO_3)_2$ in konz. H_2SO_4 liefert mit PbO, $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$ unter lebhafter Einw. $PbSO_4$. P. Sabatier (*Compt. rend.* **123**, (1896) 255; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 786).

Blei und Selen.

A. *Bleiselenide.* a) *Allgemeines.* — Wenig Se macht das Pb weißer, minder dehnbar und schwerer schmelzbar. Berzelius. — Durch Rotglühen von $PbSeO_4$ in einem mit Kohlestaub ausgefütterten Tiegel entsteht nicht Pb_2Se, sondern unter reichlicher Entw. von SeO_2 etwas Se, das in Drusen Würfel von PbSe enthält. Fonzes-Diacon (723). — Im Kryptol- oder el. Kohlerohrofen lassen sich aus Pb und Se Könige mit höherm Se-Gehalt als PbSe nicht erschmelzen, weil das überschüssige Se bei langsamem Abkühlen abraucht. Das Schmelzdiagramm des Systems Pb-PbSe besteht aus einer Geraden, auf der sich praktisch reines Pb, und aus einer Kurve, auf der sich PbSe abscheidet. Ob dieses eine Verb. oder ein gesättigter Mischkristall ist, bleibt zweifelhaft. Verbb. zwischen PbSe und Pb können in erstarrten Pb-PbSe-Legierungen nicht als Gefügebildner auftreten. K. Friedrich u. A. Leroux (*Metall.* **5**, (1908) 358). PbSe bildet mit Pb und mit Se gleichförmige Gemische. Der Punkt der beginnenden Erstarrung des Pb steigt von 325° durch 2 % Se auf 745°, durch 4.5 % auf 830° (während derjenige der vollendeten Erstarrung in beiden Fällen 325° ist), durch mehr Se regelmäßig schnell weiter bis 1065° bei 27.62 % Se (PbSe) und sinkt dann schnell unter Abscheidung von PbSe bis 673° bei 45 % Se (Enderstarrungspunkt aller dieser Gemische etwa 673°), worauf er ungeändert bleibt für die schwerere Schmelze, die sich von einer leichtern (Se) trennt. Bei 673° und 45 % Se liegt also nicht die Verb. $PbSe_2$, sondern eine gesättigte Lsg. von Se in PbSe vor. Neben dieser bestehen in dem Punkte des invarianten Gleichgew. festes PbSe und fl. Se. H. Pélabon (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1159 [I]). Auch die EMK. der schweren an Se gesättigten Schmelze gegen Pb in gesättigter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ergibt nur die Verb. PbSe. H. Pélabon (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1414).

b) *Blei(2)selenid. Bleiselenid* schlechthin, *Plumboselenid.* PbSe. — Natürlich als *Selenblei* oder *Clausthalit.* — 1. Pb vereinigt sich mit Se unter Feuererscheinung, Little (*Ann.* **112**, (1859) 211); über dem Schmp. des Pb. Im fl. Zustand mischen sich Pb und Se in jedem Verhältnis. Das Gemenge spratzt gegen Dunkelrotglut heftig unter B. der Verb., die sofort fest wird. J. Margottet (*Rech. sur les sulfures, les séléniures et les tellures mét., Thèse, Paris* 1879; *Ann. Éc. norm.* [2] 8, (1879) 290). Man schm. das innige Gemisch von 50 g Pb mit 1 g Se im flachen Tiegel unter Borax, läßt langsam erkalten, macht mehrere der Scheiben in der Lsg. von je 50 g Blei-

und Natriumacetat in 600 ccm W. und 10 ccm Essigsäure zur Anode und elektrolysiert mit Diaphragma mit 2 bis 3 Amp./qdm. F. ROESSLER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 42). Kann wohl ähnlich wie $PbNa_2$ dargest. werden. A. C. VOURNASOS (*Ber.* 44, (1911) 3269). Bildungswärme des krist. 15.76 WE., des amorphen 12.96, A. FABRE (*Compt. rend.* 103, (1886) 345; *Ann. Chim. Phys.* [6] 10, (1887) 505); (ber. aus der der $PbCl_2$) 18.4. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). — 2. Reduktion von $PbSeO_4$ mit H bei Weißglut unter Sublimieren von etwas SeO_2 in weißen Nadeln. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* 130, (1900) 1131; *Bull. soc. chim.* [3] 23, (1900) 721). — 3. Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Mol. $PbSeO_4$ mit 4 At. C im langen C-Rohr durch einen el. Bogen von 80 Volt und 140 Amp. etwa 10 Min. FONZES-DIACON (722). — 4. H_2Se wird durch einen N-Strom über $PbCl_2$ in einem Schiffchen im rotglühenden Porzellanrohr geleitet. FONZES-DIACON (722). — 5. Einleiten von H_2Se in Bleisalzlsg. [Aeltere Angabe.] — 6. Aus Bleiselenidchlorid durch Erhitzen, H, sd. W. sowie k. konz. Lsgg. von KOH und $Na_2S_2O_3$. FONZES-DIACON (724).

Clausthalit krist. regulär, selten Hexaeder, meist derb und eingesprengt in fein körnigen MM. mit nicht sehr deutlicher hexaedrischer Spaltbarkeit der Einzelteile. D. 8.2 bis 8.8; Härte 2.5 bis 3. Bleigrau, mit grauem Strich. Selenbleigänge von Cacheutata bei Mendoza (Argentinien): A. STELZNER (*Miner. Mitth.* 1873, 254). — Nach (1) bleigraue poröse weiche M., die beim Polieren silberweiß wird. LITTLE. Nach (2) im weniger w. Teil des Rohrs blaugraue metallglänzende Würfel, die teilweise zu trichterförmigen Kristallpyramiden vereinigt sind, oder bis 2 cm lange Nadeln, die u. Mk. aus rechtwinkligen Blättern von abnehmender Größe bestehen. Die Blätter sind zuweilen am Ende der Nadeln in 2 bis 3 Reihen parallel verfilzt und haben unten lange rechtwinklige Prismen mit sehr gut ausgebildeten glänzenden Flächen. Nach (3) sublimiertes graues kristallinisches Pulver; nach (4) schöne kubische Kristalle. Erhitzen des amorphen in einem mit dem Boden in einen Moissan-Ofen eingesetzten Kohlentiegel liefert im k. Teil einen krist. Ring. FONZES-DIACON. Nach (5) und (6) schwarz amorph. Aus der Schmelze nach (1) bei heller Rotglut in H bleigraue, schwach bläuliche, lebhaft metallglänzende Würfel und lange rechtwinklige Prismen; die Würfel leicht in drei rechtwinkligen Richtungen spaltbar. MARGOTTET. Würfel mit vertieften Zeichnungen auf den Flächen, wie die künstlichen Bleiglanzkristalle im Hochofenbruch, bis 1 mm Durchmesser; in Gruppen oder zu Treppen oder Nadeln aneinander gereiht. ROESSLER (43). — D. des geschm. 8.154, LITTLE; $D.^{15}$ des krist. 8.10. Sehr spröde. FONZES-DIACON (723). [Auch alle folgenden Angaben von FONZES-DIACON beziehen sich auf das krist.]. — Spektrum: A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 120, (1895) 778). — Beim Glühen in offenen Gefäßen entwickelt die Verb., ohne zu schmelzen (die natürliche unter Verknistern), zuerst etwas Se, dann weiße Dämpfe von etwas PbSe. Rösten vor dem Lötrohr auf Kohle verwandelt, unter Blaufärbung der Flamme, Verdampfen von Se und B. von rotem, gelbem und weißem Beschlag der Kohle, allmählich in basisches Bleiselenit, das sich auf einmal in die Kohle zieht und einen silberglänzenden Ueberzug von wieder reduziertem PbSe zurückläßt. BERZELIUS. Rösten in O zers. in SeO_2 und PbO, H_2O bei lebhafter Rotglut teilweise in H_2Se und PbO, das nicht zers. PbSe zu Pb-Kügelchen reduziert. Aber der größte Teil des PbSe sublimiert in farnkrautähnlichen Blättern und kleinen Würfeln. FONZES-DIACON (723). — K. HNO_3 löst Pb unter Abscheidung von rotem Se, das sich beim Erwärmen als SeO_2 löst. BERZELIUS. Rauchende HNO_3 löst zu $PbSeO_3$[$PbSeO_4$?]. FONZES-DIACON. — Konz. H_2SO_4 gibt mit dem Pulver ein nacheinander bräunliches, grünliches und

rotbraunes Gemisch; verd. H_2SO_4 ein grünliches Gemisch und Rotfärbung. ZINKEN (*Pogg.* **3**, (1825) 271; *N. Tr.* 12, (1826), II, 278). H_2SO_4 zers. in Se, das sich grün löst, und $PbSO_4$ unter Entw. von SO_2. — Cl ersetzt das Se unter schwacher Temp.-Erhöhung. PCl_3 reagiert ebenso bei Dunkelrotglut auf das krist., während aus schwach erhitztem amorphen purpurrotes Selenidchlorid [s. dieses] entsteht. FONZES-DIACON (723). — HCl verwandelt unter Rotglut in H_2Se und $PbCl_2$. Konz. wss. HCl greift nur bei fortgesetztem Kochen an. FONZES-DIACON (723). — Citronensäure (gesättigte Lsg.) löst Clausthalit schon in der Kälte. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 732).

			LITTLE.	MARGOTTET.	ROESSLER.	H. ROSE.	STROMEYER.
Pb	207	72.28	71.0	71.65	72.77	71.81	70.98
Se	79.4	27.72		27.32		27.59	28.11
PbSe	286.4	100.00		98.97		99.40	99.92

Clausthalit (feinkörnig) aus Tilkerode, H. ROSE (*Pogg.* **2**, (1824) 415; **3**, (1825) 274, 286); aus Clausthal, D. 7.697, Mittel aus 3 Analysen, Summe mit 0.83 % Co. STROMEYER (*Gött. Gel. Anz.* **1825**, Nr. 34). S. a. ZINKEN, RENGERT bei RAMMELSBERG (*Mineralchem.*); DOMEYKO (*Compt. rend.* **63**, (1866) 1064). — Zahlen für die in H sublimierten Kristalle (ber. 72.12 % Pb, 27.88 Se). MARGOTTET. — Bei FONZES-DIACON keine Analyse.

B. *Bleiselenite.* a) *Blei(2)-selenite.* α) *Basisch.* — Aus PbSe durch Rösten auf Kohle; aus β) durch starkes Glühen oder durch Behandeln mit NH_3. — Durchscheinende zerreibliche schmelzbare M. von kristallinischem Bruch. BERZELIUS.

β) *Normal.* $PbSeO_3$. — Natürlich teils für sich, teils mit Kupferpecherz gemengt. KERSTEN (*Pogg.* **46**, (1839) 277). — 1. H_2SeO_3 und Alkaliselenite fällen Pb aus seinen Lsgg. in HCl und HNO_3. Im letzteren Falle enthält der Nd. etwas HNO_3. Rein durch Fällen von $PbCl_2$-Lsg. mit überschüssigem $(NH_4)_2SeO_3$. BERZELIUS (*Lehrb. Chem.* **1856**, III, 749). — 2. Schmelzen von $PbSeO_4$. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* **47**, 256; *C.-B.* **1863**, 580). — 3. Aus PbO_2 und H_2SeO_3 von mittlerer Konz. neben wenig $PbSeO_4$ [s. S. 222; vgl. b)]. MARINO. — Nach (1) weißes Pulver, BERZELIUS; nach (2) graue kristallinische Masse. SCHAFARIK. — Schm. beinahe so leicht wie $PbCl_2$ zu einer gelblichen durchsichtigen Fl., die beim Erkalten eine weiße undurchsichtige M. von kristallinischem Bruch liefert. — Siedet in starker Rotglut unter Entw. von SeO_2 und Zurücklassen von α). Kaum ein wenig l. in W., selbst wenn dieses freies SeO_2 enthält. Sd. H_2SO_4 zers. schwierig. BERZELIUS.

			BERZELIUS.	SACC.
PbO	223	66.68	66.67	67.33
SeO_2	111.4	33.32	33.33	32.67
$PbSeO_3$	334.4	100.00	100.00	100.00

SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 119).

b) *Selenit des dreiwertigen Bleis.* $Pb_2Se_2O_7$. — Ist kein Gemisch von $PbSeO_3$ und $PbSeO_4$. [Beweis und Konstitution der Isomeren im Original.] MARINO.

α) *Gelbes Isomeres.* — 1. Man fügt zu der Lsg. von 25 g SeO_2 in 25 ccm W. allmählich 20 g Na_2CO_3,10 H_2O und dann 30 g feuchtes PbO_2 (2 g = 0.94 g PbO_2), erwärmt vorsichtig mit unmittelbarer Flamme zum Sd. unter Zerdrücken und Zerteilen des PbO_2 mit einem Glasstab, bis die M. gleichmäßig ist, läßt absitzen, dekantiert wiederholt, digeriert zur Entfernung etwaiger kleiner Mengen PbO mit 250 ccm 7 %ig. bis 8 %ig. HNO_3 unter häufigem Umrühren, dekantiert zweimal mit 100 ccm HNO_3, wäscht mit W., saugt ab und trocknet bei 100°. L. MARINO (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) I, 860; *Z. anorg. Chem.* **59**,

(1908) 453 [I]). — 2. Man trägt 9 g noch feuchtes Pb_2O_3 in eine konz. Lsg. von 8 g SeO_2 in 15 ccm bis 200 ccm W. ein, läßt einige Stdn. in der Wärme stehen, erhitzt annähernd zum Sd., bis die ganze M. völlig schwefelgelb ist, und verfährt weiter wie nach (1). L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* 39, (1909) I, 640; *Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 174 [II]). — Schwefelgelbes sehr feines kristallinisches Pulver. MARINO (I, 865, 455). — Bis 180° unverändert, nur etwas tiefer gefärbt; über 180° langsam farbloser, nach 6 Stdn. bei 200° weiß [s. β)]. MARINO (I, 863, 450). Verliert bei 200° bis 250° in mehreren Stdn. kaum geringe Spuren SeO_2. — Praktisch unl. in W., verd. HNO_3 und verd. H_2SO_4; l. in HCl mittlerer Konz. unter Entw. von Cl. Konz. HNO_3 liefert a, β), das l. in W. ist. L. in NaOH und KOH. H_2S fällt Pb und Se vollständig. Aus saurer (auch durch stark verd. Essigsäure) KJ-Lsg. wird sofort J frei. 10 %ig. bis 15 %ig. K_2CO_3 liefert langsam, schnell beim Kochen PbO_2. Sd. Oxalsäure-Lsg. wird kräftig quantitativ zu CO_2 oxydiert. Wohl infolge beginnender Zers. in Spuren l. in 40 ccm 2.7 %ig. NH_3 bei Ggw. von 6 g Ammoniumtartrat (im Gegensatz zu $PbSeO_4$). MARINO (I, 865, 455). Jedes Mol. liefert bei der Spaltung durch K_2CO_3 (2 g in 50 ccm W. auf 1 g $Pb_2Se_2O_7$, 4 bis 5 Stdn.) 1 Mol. PbO_2 und 1 PbO. Auch 4- bis 5 %ig. HNO_3 fällt aus der Lsg. in 15 %ig. Natronlauge Pb_2O_3. MARINO (I, 862, 456).

β) *Weißes Isomeres.* — Aus α) bei 200° in 6 Stdn. MARINO (I, 456). — Kristallinisch, weiß. Unterschiede von α): L. in k. verd. HNO_3. Kochen mit Alkalikarbonaten liefert kein PbO_2. H_2S fällt im essigsauren Filtrat nur einen Teil des Se, während der Rest als H_2SeO_4 in Lsg. bleibt. Oxalsäure wird nicht zu CO_2 oxydiert. $KMnO_4$ greift in 30 Min. bei 40° bis 50° nicht an; macht bei längerm Erhitzen in Ggw. von H_2SO_4 Selenigsäure frei und oxydiert (2 At. O). MARINO (I, 863, 456).

			MARINO.						
			α)						β)
			nach (1)					(2)	
2Pb	413.8	60.43	60.54	60.32	60.29	60.35	60.18	60.28	60.67
2Se	158.2	23.10	23.31	23.16	23.23	23.01	23.42	23.09	22.91
7O	112.0	16.47							
$Pb_2Se_2O_7$	684.0	100.00							

C. *Bleiselenate.* a) *Basisch.* α) $3PbO,PbSeO_4.H_2O$. [Oder $2PbO,Pb(OH)_2,PbSeO_4$?]. — Behandlung von Bleihydroxyd mit 0.066 n. $(NH_4)_2SeO_4$, bis die Lsg. frei von H_2SeO_4 ist. [Vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269.] Na_2SeO_4 reagiert wenig. — Weiße voluminöse M. aus sehr kleinen Kristallen. Nach dem Erhitzen schwach gelbrot. — Gef. 85.95 % PbO, 1.87 H_2O (ber. 86.02, 1.73). D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 443).

β) $PbO,PbSeO_4$. — Wie $PbO,PbSO_4$ [S. 292]. — Wasserhelle Kristalle. Schwache Essigsäure zers. leicht unter Abscheidung von b). BARFOED.

b) *Normal.* $PbSeO_4$. — 1. Fällen von Na_2SeO_4 mit $Pb(NO_3)_2$. MITSCHERLICH. — 2. Kristalle durch Eintragen der amorphen Verb. in eine Schmelze von KNO_3 und $NaNO_3$ bei 300°. Man hält 2 Stdn. im Schm., läßt langsam erkalten und laugt mit Wasser. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 187). — 3. Umsetzung von $PbCl_2$ mit geschm. Alkaliselenat in Ggw. von etwas NaCl, wie zur Darst. von $BaSeO_4$ [dieses Handb. II, 2, 56], liefert etwas Cl enthaltende Kristalle. MICHEL (186). — Weißes Pulver, unl. in Wasser, MITSCHERLICH; Kristallpulver. SCHAFARIK. Kristallform und ähnliche optische Eigenschaften wie der isomorphe Anglesit. MICHEL. — D.[22] 6.37.

Schm. bei gelinder Hitze unter Verlust von O und Uebergang in $PbSeO_3$. SCHAFARIK. Hohe Temp. dissoziiert schwieriger als die meisten Metallselenate, sodaß die zur Reduktion durch H nötige Temp. ohne sehr großen Verlust an SeO_2 erreicht werden kann. C reduziert leichter als $PbSO_4$, sodaß bei Rotglut reichlich SeO_2 entweicht unter Hinterlassung von etwas mit PbSe durchsetztem Selen. FONZES-DIACON (721, 723). Elektrolyse als Kathode (Schicht auf Platinschale) in verd. H_2SeO_4 reichert diese unter Zers. des $PbSeO_4$ und teilweiser Reduktion an. F. C. MATHERS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1374). — Säuren und Salze, namentlich HCl, NaCl und KJ, wirken wie auf $PbSO_4$. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 237). $(NH_4)_2CO_3$ (0.55 g auf 1 g, 5 ccm W.) führt in der Kälte in $(NH_4)_2SeO_4$ über. F. C. MATHERS u. ROY S. BONSIB (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 703). — Al (8 At. : 3 Mol.) reduziert bei Zündung mit Al mit explosionsartiger Heftigkeit unter B. von Al_2Se_3. FONZES-DIACON (722). — Die Analyse bestätigt die normale Zus. MICHEL.

Blei und Fluor.

A. *Bleifluoride sowie Blei, Fluor und Wasserstoff.* a) $PbFl_2$. *Bleifluorid, Blei(2)-fluorid, Bleidifluorid.* — 1. Aus Pb und HFl-Gas. Bildungswärme 105.2 WE., wenn die des HFl 37.5 ist. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 42 [II]). Sie beträgt 38.9. BERTHELOT u. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **23**, (1891) 570). HFl greift unter ihrem Sdp. das Pb leicht an. GAY-LUSSAC u. THÉMARD. — 2. Wird ein elektrischer Strom (0.6 Amp.) durch eine in einem U-Bleirohr befindliche gekühlte bei 0^0 gesättigte NH_4Fl-Lsg. geschickt, so bildet sich im Bleirohr ein dicker Schlamm von $PbFl_2$. O. RUFF u. L. GEISEL (*Ber.* **36**, 2677; *C.-B.* **1903**, II, 821). — 3. Man behandelt $Pb(OH)_2$ [auch H. VON HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 150)] oder $PbCO_3$ mit viel überschüssiger HFl, dampft ab und glüht. FRÉMY; BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 31). Bildungswärme aus $Pb(OH)_2$ durch wss. HFl gegen 10^0 22.2 WE., durch HFl-Gas 48.6. GUNTZ (*Compt. rend.* **98**, (1884) 819; II). — 4. Fällt man HFl mit $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$, so enthalten die Kristalle Fällungsmittel. FRÉMY. Fällungswärme +2.2 WE. GUNTZ (II).

Weißes kristallinisches, FRÉMY, nicht kristallinisches Pulver. SCHEELE. — Mol.-Wärme 17.67. H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* **10**, 634; *C.-B.* **1909**, II, 1114). Schm. leicht, BERZELIUS, bei 855°, N. PUSCHIN u. A. BASKOW (*J. russ. phys. Ges.* **45**, (1913) 82), ohne Zers. (geschätzter Schmp. 824°), C. SANDONNINI (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 145 [I]), und erstarrt gelb. BERZELIUS. Die Erstarrungskurve ergibt bis 300° keinen Umwandlungspunkt. SANDONNINI (I). — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.519$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.046$ (Feldstärke rd. 10000 (c g s), Raumerfüllung 27.92 g/l, 16°). ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 245; *Ber. Wien. Akad.* [IIa] **108**, (1899) 877; *Monatsh.* **20**, (1899) 797). — Das feste leitet elektrol. BEETZ (*Pogg.* **92**, (1854) 461). Die Leitfähigkeit gepreßter Pastillen ist sehr klein; steigt sehr merklich durch längere Vorerhitzung im trocknen Luftstrom. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 551). [Leitfähigkeit von Gemischen s. unter Pb und K, Ba.] Beweglich ist nur das Fl'-Ion. [S. a. $PbCl_2$.] C. TUBANDT (*Z. anorg. Chem.* **115**, (1921) 119). — Steht dem PbO näher als dem $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2. G. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] **23**, (1914) I, 959). — Zers. sich nicht beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen. BERZELIUS. — H reduziert unter Rotglut. FRÉMY. NaH bringt beim Verreiben und gelindem Erhitzen zum Erglühen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 1147;

Ann. Chim. Phys. [7] 27, (1902) 359). — Zers. sich nicht im O bei Rotglut, FRÉMY; entwickelt an der Luft oder beim Hinzutreten von Wasserdampf HFl, BERZERIUS, und hinterläßt Bleioxyfluorid. FRÉMY. — Swl. in W., BERZELIUS; bei 18° 640 mg/l (aus der Leitfähigkeit 431 $\times 10^{-6}$). F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 50, (1904) 355). Löslichkeit nach F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 168):

t°	8.99	17.63	18	26.61
mg/l	598	641		681
10^6 g-Aeq./ccm	4.88	5.22	5.24	5.56

Elektrische Leitfähigkeit der fast gesättigten Lsg. $\varkappa_t = \varkappa_{18}$ [1 + 0.0208 (t — 18) + 0.00003 (t — 18)²]; im einzelnen

bei t°	8.99	17.39	17.50	26.61	18.00
$\varkappa \times 10^6$	331.0	423.8	424.1	535	431.0

F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, 197; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 238). — Wss. NH_3 bildet Bleioxyfluorid. BERZELIUS. L. in wasserfreiem Hydrazin (0.06 g in 1 ccm) unter Gas-Entw. und B. eines schwarzen Nd. beim Stehen. Die gut leitende Lsg. gibt eine schwarze Abscheidung an der Kathode. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). L. in größeren Mengen als in W. in HNO_3, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; wird beim Abdampfen der Lsg. zers. BERZELIUS. — Erhitzen mit S in einer Glasretorte liefert PbS, SO_2 und $SiFl_4$. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, (1825), I, 33). Im zugeschm. Glasrohr unter 140° keine Einw. Bei höherer Temp. wird auch SiO_2 zers. PFAUNDLER (*Ber. Wien. Akad.* 46, (1863) 258; *J. B.* 1862, 90). Konz. H_2SO_4 entwickelt schon in der Kälte HFl, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; unter Hinterlassung einer Verb. von $PbSO_4$ und $PbFl_2$. LOUYET. Ueber das Gleichgew. mit K_2SO_4-Lsg. s. bei Einw. von KFl auf $PbSO_4$. — L. in wss. HFl nicht reichlicher als in Wasser, BERZELIUS; swl., CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 107); unl., F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 312); löslicher in HCl. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wird beim Abdampfen dieser Lsg. zers. BERZELIUS. Swl. in Alkalifluoriden. V. LENHER (*J. Am. Chem.* 23, (1901) 681). Wl. in sehr konz. sd. wss. NH_4Cl und NH_4Br. [Siehe PbFlCl und PbFlBr.] H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 350). Swl. in Alkalihaloiden, mit wachsendem At.-Gew. mehr [Näheres unter Pb und K sowie Na], HERTY, die wie auf $PbCl_2$ wirken. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 541). — J [auch Cl, KNOX] und P wirken kaum ein. UNVERDORBEN. Amorpher P zers. beim Erhitzen nur in Berührung mit SiO_2, PFAUNDLER; so auch P-Dampf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. [Vgl. a. PFAUNDLER, DUMAS u. DAVY bei Fluor.] — Kohle entwickelt weder CO_2 noch CO und läßt die Verb. meist unverändert. FRÉMY. Si setzt zu Pb und $SiFl_4$ um, wenn das Gemisch an einer Stelle durch eine Zündkirsche aus 60 T. KNO_3 und 40 T. $CaSi_2$ (technisch, 70 %ig.) erhitzt wird. Aus dem Gemenge mit Al (2 At. auf 3 Mol.) und B_2O_3 (1 Mol.) entstehen ebenso $AlFl_3$ und BFl_3, bei Ersatz des Al durch Mg nur $MgFl_2$. Lebhafter als Si reagiert $CaSi_2$ auf $PbFl_2$ unter B. von $CaFl_2$ und $SiFl_4$. E. BERGER (*Compt. rend.* 170, (1920) 1492). — $PbFl_2$ kann PbO in PbO,$PbCl_2$ und 4PbO,$PbCl_2$ ersetzen. SANDONNINI. — Unl. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704). — Gef. 84.37 % Pb (ber. 84.49). FRÉMY.

b) $PbFl_3$. *Blei(3)-fluorid, Bleitrifluorid.* (?) — S. unter c).

c) $PbFl_4$. *Blei(4)-fluorid, Bleitetrafluorid, Plumbifluorid.* (?) — S. a. unter e). — 1. Erhitzen von PbO_2 mit $KHFl_2$ und Kristallisieren aus HFl. Gibt beim Erhitzen nur Spuren Fl ab. W. L. ARGO, F. C. MATHERS, B. HUMISTON u. C. O. ANDERSON (*Trans.*

Am. Electrochem. Soc.; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) *A.*, 413). — 2. Aus den Salzen der Säure H_4PbFl_8 durch H_2SO_4 nicht zu erhalten, weil sich H_2SO_4 ohne Zers. des $PbFl_4$ nicht verdrängen läßt. Werden 0.874 g K_3PbHFl_8 (zwischen Pt fein zerrieben) in 5 ccm konz. k. H_2SO_4 unter Rühren eingetragen, so entweichen HFl und aus der hellgelben Fl. bald schwere fluorähnlich riechende Dämpfe (mit etwas gasförmigem $PbFl_4$?); nach völliger Umsetzung trübt sich die Fl. und wird (in etwa 30 Min.) in eine citronengelbe dicke Gallerte verwandelt (kolloides $PbFl_4$?). Die Emulsion scheidet bei gewöhnlicher Temp. nichts, bei 100° bis 110° unter Entw. von etwas HFl sämtliches Pb als schweres citronengelbes Pulver (dritte Abart des $PbFl_4$?) aus, das mit W. HFl und PbO_2 liefert und aus festem KJ Jod frei macht. H_2SO_4 verändert bei 110° die Farbe nicht, zers. bei 115° völlig zu $PbSO_4$. Der größte Teil der H_2SO_4 läßt sich auf scharf getrockneten gegossenen Gipsplatten fortsaugen, der Rest genügt aber durch Ansaugen der Luftfeuchtigkeit zur baldigen Zers. HFl löst bis auf einen kleinen hellgelben Rückstand. Die Lsg. scheidet J aus KJ ab. Die Lsg. von 1.5 g K_3PbHFl_8 in 20 ccm H_2SO_4 setzt im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad in mehreren Tagen gelbe harte kristallinische Krusten ab; aber der größere Teil des $PbFl_4$ bleibt gel. B. Brauner (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). Das citronengelbe Pulver, das sich aus der Lsg. von K_3PbHFl_8 in 100%ig. H_2SO_4 bei 100° allmählich abscheidet, enthält nach dem Waschen mit H_2SO_4 Pb^{II},Pb^{IV}, viel SO_3 und wenig Fl, ist also wohl zum größten Teil $Pb(SO_4)_2$. G. Winterfeld (*Dissert., Berlin* 1904); O. Ruff (mit G. Winterfeld) (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 35). — 3. Aus $(NH_4)_3PbHFl_8$ durch Erhitzen, auch in der Leere, nicht zu erhalten. O. Ruff (mit W. Plato) (35). — 4. Beim Ueberleiten von trocknem HFl über trockenes $Pb(C_2H_3O_2)_4$, beim Verdichten darüber und beim Einleiten in die Lsg. in Chloroform oder CCl_4 wird in gewöhnlicher Temp. die Essigsäure nicht vollständig verdrängt, in höherer Temp. (auch in niederer durch den Pt-Goochtiegel) $PbFl_4$ teilweise zu $PbFl_2$ reduziert. Auf die erste Weise entstand einmal bei 50° in 10 Stdn. ein weißes Prod. von (wohl zufällig) der Zus. $PbFl_3$ (gef. 78.4% Pb, 20.98 Fl), das durch W. unter Braunfärbung zers. wird. Winterfeld; Ruff. — Bis höchstens 35° beständig; bis mindestens 100° nicht flüchtig. Ll. in wasserfreier HFl. NH_4Fl, Chloroform und Essigsäure reduzieren verhältnismäßig leicht. Ruff (30). Ueberschüssige H_2SO_4 zers. bei zeitweisem Erwärmen auf 100° erst in mehr als 2 Monaten vollständig zu $Pb(SO_4)_2$. Die sich abscheidenden Krusten sind vor dem Waschen mit H_2SO_4 orangegelb. Brauner (11).

d) *Fluorblei(2)-säure.* H_2PbFl_4 [?]. — Ist aus $PbFl_2$ und HFl [s. unter a)] wohl nicht darstellbar.

e) *Fluorblei(4)-säuren.* α) H_2PbFl_6 [?]. — Ist wohl in der Lsg. von $PbFl_4$ in HFl anzunehmen. — Die farblose Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in 37%ig. HFl, die sehr wahrscheinlich diese Verb. [s. a. β)] oder $PbFl_4$ enthält, ist bei Ueberschuß von HFl in gewöhnlicher Temp. beständig, wird aber beim Abdampfen, selbst in der Leere, vollständig in PbO_2 und HFl zers. Die Zers. wird durch Zufügen von etwas $(NH_4)Fl$ verhindert. A. Hutchinson u. W. Pollard (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 220). — Lösen von frisch bereitetem (aus Pb_3O_4 und überschüssiger HNO_3, gewaschen) und bei niedriger Temp. getrocknetem PbO_2 in 96%ig. HFl führt 62% in $PbFl_4$ über. Die nicht getrocknete Paste löst sich nicht, wohl weil HFl verd. wird, denn 50%ige HFl wirkt weder auf PbO_2 noch auf Pb_3O_4. Auf Pb_3O_4 wirkt 96%ige HFl ähnlich wie auf PbO_2, aber sehr heftig. Das PbO_2 kann auch erst nach mehreren Tagen benutzt werden. Käufliches PbO_2 löst sich in HFl selbt in mehreren Stunden nicht. Die Lsg. wird durch W. schnell hydrolysiert unter Abscheidung eines schwarzen Nd. von $Pb(OH)_4$, weniger nach Zusatz von KFl oder NH_4Fl. Die Benutzung der 96%ig. HFl ist unangenehm und schwierig. F. C. Mathers (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1309). Konz. HFl läßt sich durch PbO_2, das frisch aus krist. $Pb(C_2H_3O_2)_4$ durch W. bereitet ist, nur zum kleinen Teil absättigen. Noch weniger löst sich bei anhaltendem heftigen Kochen von gewöhnlichem PbO_2 oder Pb_3O_4. F. Fischer u. K. Thiele (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 312).

β) H_4PbFl_8. *Orthosäure.* — In Lsg. durch Lösen von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in starker HFl. B. Brauner (Z. *anorg. Chem.* 7, (1894) 2, 9). Die frei werdende Essigsäure wird über Natronkalk im paraffinierten Exsikkator beseitigt. Fischer u. Thiele (313). — Die Lsg. scheidet schon bei gewöhnlicher Temp. dunkelbraunes PbO_2 ab. Brauner. — Die *Salze* sind bis auf K_3PbHFl_8 [und $(NH_4)_3PbHFl_8$, O. Ruff (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 34)] leicht zer-

setzlich. Brauner. Die Säure löst etwas $PbCO_3$; das gel. Pb˙˙ kann durch HFl gefällt werden; die Salzlsg. zers. sich bald unter Abscheidung von PbO_2; macht, wie die der Säure, J aus KJ frei. Fischer u. Thiele (313).

B. *Bleioxyfluoride.* — 1. Das geschm. System PbO-$PbFl_2$ weist keine Verb., sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 494° mit 54 Mol.-% PbO auf. G. Sandonnini (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 968). — 2. Man schm. Alkalifluorid mit PbO und laugt aus der gepulverten M. das Alkali mit W. aus. Berzelius. — 3. Frisch gefälltes Bleihydroxyd ist durch Schütteln mit wss. NH_4Fl oder KFl nicht in die Verb. umzuwandeln oder geht in Lsg. D. Strömholm (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 449). — 4. $PbFl_2$ geht durch W.-Dampf in ein Oxyfluorid über. Frémy. — 5. Man zers. $PbFl_2$ durch wss. NH_3. Berzelius. — Schmeckt zusammenziehend. L. in W. Die Lsg. setzt an der Luft eine aus $PbCO_3$ und $PbFl_2$ bestehende Rinde ab. Berzelius. — S. a. Sandonnini auf S. 320.

C. *Blei, Fluor und Stickstoff.* C[1]. *Ammoniumbleifluoride.*

a) *Blei(2)-salz* [?]. — Scheint nicht beschrieben worden zu sein.

b) *Blei(3)-salz.* $(NH_4)PbFl_4$. [?] — Man erhitzt c, β) 14 Tage in der Leere einer Hg-Pumpe bei 100°. Neben erheblichen Mengen NH_4Fl und HFl entweicht N. — Gef. 5.9% NH_3, 68.8 Pb, 23.7 Fl (ber. 5.6, 68.8, 25.2). Nach zweistündigem Erhitzen von 0.4173 g mit saurer KJ-Lsg. werden 13.4 ccm 0.1 n. $Na_2S_2O_3$ verbraucht (ber. 13.85). Ruff (mit Plato) (35).

c) *Blei(4)-salze.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Ist zweifellos in dem viel Pb^{IV} aufweisenden Abdampfrückstand einer mit etwas $(NH_4)Fl$ versetzten Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in 30%ig. HFl enthalten. Hutchinson u. Pollard.

β) $(NH_4)_3PbHFl_8$. *Triammoniummonohydrofluoroplumbat.* — Man gibt zu der Lsg. von 9 g $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in reiner (dest.) konz. HFl 2.9 g $(NH_4)HFl_2$ (durch Eindampfen von $(NH_4)Fl$-Lsg. erhalten), dekantiert von etwas PbO_2, dunstet bei höchstens 30° und bei 15 mm Hg-Druck unter Luftdurchleiten ein und preßt zwischen gut getrocknetem Filtrierpapier [s. a. K_3PbHFl_8]. Die Beimengung von etwas $PbFl_2$ dürfte sich schwer völlig vermeiden lassen. — Säulen. Läßt sich bis etwa 190° unter einem Druck von 760 bis etwa 10 mm kürzere Zeit ohne sichtbare Veränderung erhitzen. Verliert [s. a. unter b)] bei 190° bis 250° NH_4Fl, HFl und N. Wird nach einstündigem Erhitzen auf 250° durch W. kaum noch gebräunt. W. scheidet schnell PbO_2 ab. — Gef. 11.1% NH_3, 50.9 Pb, 35.0 Fl (ber. 12.3, 50.0, 36.7). Ruff (mit Plato) (34).

C[2]. *Bleinitratfluorid.* (?). — Die komplexe Salpeterflußsäure und infolgedessen auch ihr Bleisalz konnten nicht dargest. werden. Fischer u. Thiele (313).

D. *Blei, Fluor und Schwefel.* a) *Bleisulfidfluorid* (?). — Konnte ähnlich dem Sulfidchlorid bisher nicht erhalten werden, wegen der geringen Löslichkeit des $PbFl_2$ in W. und in Alkalifluoriden und seiner Unlöslichkeit in HFl. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 681).

b) *Bleisulfatfluorid.* [?] — Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf $PbFl_2$. Louyet.

Blei und Chlor.

I. Bleichloride. A. PbCl. *Blei(1)-chlorid, Bleisubchlorid, Bleimonochlorid.* — Aus Pb_2O und Aethylchloriddampf bei 311° sehr langsam, in 3 Stdn., sonst wie bei PbBr [S. 366]. Verdünnen des Pb_2O mit SiO_2 ist nicht nötig. Zum schnellen Einführen des C_2H_5Cl in das Dest.-Gefäß wird es mit fl. NH_3 gekühlt. Der Dampf wird, um Spuren von NH_3 zu entfernen, mit P_2O_5 getrocknet. Die Schnelligkeit der Dest. ist leicht durch Einstellen der Temp. des Wasserbades zu regeln. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **113**, (1918) 254). — Entsteht wohl nicht bei Elektrolyse von festem $PbCl_2$. C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 230). — Grau. Ziemlich luftbeständig. Wird über 400° in der Leere nahezu weiß unter Zerfall in $PbCl_2$ und Pb. Wl. in W., aber leichter als PbBr und PbJ (sodaß eine gesättigte Lsg. mit $AgNO_3$ und mit H_2S schwache Ndd. gibt), bei 25° 2.2 Milli-Aeq./l (nach dem el. Widerstande der gesättigten Lsg. von 159 Ohm). Br-W. und $KMnO_4$-Lsg. werden schnell entfärbt. Säuren zers. leicht in $PbCl_2$ und Metall. DENHAM.

	DENHAM.							Mittel
Pb	85.39	85.14	85.30	85.53	85.11	85.17	85.94	85.36
Cl	14.61	14.24	14.85	14.90	14.60	14.04	14.91	14.59
PbCl	100.00	99.38	100.15	100.43	99.71	99.21	100.85	99.95

B. $PbCl_2$. *Bleichlorid, Bleidichlorid, Plumbochlorid.* a) *Kristalloides.* — *Plumbum corneum, Hornblei.*

α) *Vorkommen.* — Als *Cotunnit* im Krater und in Lavaströmen des Vesuvs, aus Fumarolen, zuerst 1817 von MONTICELLI u. COVELLI nachgewiesen; auf einer Erzlagerstätte in Chile. Als *Neubildung* bei Mahdia (Tunis) in den Falten einer Bleiplatte, die gegen 2000 Jahre im Meerwasser gelegen hatte, in farblosen, diamantglänzenden rhombischen Kristallen. A. LACROIX (*Compt. rend.* **151**, (1910) 276); auf dem Pb eines Wracks, neben PbS, $PbSO_4$ und Leadhillit. A. RUSSELL (*Miner. Mag.* **19**, (1920) 64).

β) *Bildung und Darstellung.* — 1. Geschm. Pb nimmt Cl sehr langsam auf, ohne Feuererscheinung [ältere Angabe]; unter sehr schwachem Leuchten. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 701). Bildungswärme (Cl gasförmig) 82770 cal., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* 3, 337); 83900, BERTHELOT (*Thermochem.* 2, 338); wohl um 2000 bis 3000 cal. zu klein, F. POLLITZER (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 12) [gegen die Berechnung. E. COHEN (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 143). Die Annahme wird durch den Vers. bestätigt. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 820)]; 85200, GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 64); aus dem Unterschied der Lösungswärmen von $PbCl_2$ und PbJ_2 in verd. NaOH und in der Lsg. von $Na_2H_4C_4O_6$ in NH_3 und NaOH (in guter Uebereinstimmung mit der Theorie) 85570, KOREF u. BRAUNE; 85700, H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 183); aus der Wärmetönung 12195 cal. für die Umsetzung Pb + 2AgCl und 10870 für Pb + 2HgCl 85390, P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 198); ber. aus der Kette Pb | $PbCl_2$ (ges.)-HgCl | Hg·AgCl | Ag 85491, C. KRAHMER (*Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 97); ber. aus der festen Kette Pb | $PbCl_2$ | C (gesättigt mit Cl) bei 60° bis 155° 82600, R. LORENZ u. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 119); ber. aus der Kette Pb | $PbCl_2$-Pt | Cl 82700, freie Bildungsenergie 74800, aus der Löslichkeit 74300, M. DE KAY THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 731); ber. nach der Quantentheorie aus den kritischen Inkrementen 220700 cal. für 1 g-Mol. $PbCl_2$, 56290 für 2 g-At. Pb und 86750 für 2 g-At. Cl: 77600 cal. W. C. MC CULLAGH LEWIS (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 1099). Die Wärme der Rk. Pb + 2AgCl = $PbCl_2$ + 2Ag ist für 1 g-At. Pb 23600 cal., LORENZ u. KATAYAMA, 24590 cal., A. MAGNUS (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 273), ber. nach der Quantentheorie 21300, LEWIS (1100); die der Rk. Pb + 2HgCl = $PbCl_2$ + 2Hg etwa 21800, GÜNTHER, ber. nach der Quantentheorie 23190. LEWIS (1101), ist 21840 cal., woraus die Bildungswärme 84440 cal. für $PbCl_2$ folgt. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 611). Bildungswärme Pb (fest) + Cl_2 (Gas) = $PbCl_2$ (fest)

84000 cal., G. N. Lewis u. Th. B. Brighton (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1906); 296 cal./g, für das At.-Vol. Pb 5480. G. D. Roos (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 356). Für die geschm. Stoffe aus der EMK. der Daniellkette 82.4 Kal., R. Lorenz u. M. G. Fox (*Z. physik. Chem.* **63**, (1902) 121); ber. aus den Temp.-Koeffizienten der Polarisation von Ketten bei 466° bis 706° 86.2 bis 95 Kal., V. Czepinski (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 315; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 249); daraus im Mittel bei 466° bis 706° 82.569, R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 286); bei 506° bis 890° 77.9 bis 78.35 (thermodynamisch 78.155). O. H. Weber (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1899) 322). — 2. Elektrolyse von HCl [auch von neutraler Metallchlorid-, z. B. $ZnCl_2$-Lsg., St. Ch. C. Currie (*D. R.-P.* 68834, 5. 1. 1892)] mit Bleianode. In verd. HCl tritt bei hoher Wechselstromdichte (kleine Drahtelektroden, 6 Amp.) an den Elektroden, namentlich unten, schwaches Leuchten auf. Wilkinson (695, 698). — 3. Aus Pb und wss. HCl nur sehr langsam an der Luft, beim Kochen unter Entw. von H. — 4. Aus PbO und trocknem Cl sehr leicht und quantitativ in der Hitze. Weber (*Pogg.* **112**, (1861) 659). — 5. Aus Pb oder $3PbO,H_2O$ und HCl. Neutralisationswärme von PbO mit sehr verd. HCl 15.4, $PbCl_2$ krist. 19.4 Kal., Berthelot (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1177) [vgl. Berthelot (*Compt. rend.* **77**, (1873) 24)]; 15,39. Thomsen (*Thermochem. Unterss.* **1**, 387). Bildungswärme des gefällten aus $3PbO,H_2O$ und HCl + 21.4 Kal. Guntz. HCl im schwachen Ueberschuß und PbO werden in einem Autoklaven auf 200° bei 15 Atm. erhitzt. Chloride Electrical Storage Syndicate Ltd. u. J. G. A. Rhodin (*Engl. P.* 12953, 4. 7. 1895; *J. B.* **1896**, 522). PbO wird in einem Kessel mit Dampfmantel mit verd. HCl behandelt und die h. Lsg. nach Sättigung in eine Reihe von Kühlern gelassen, in denen etwa 3/4 des $PbCl_2$ auskrist. Die Fl. wird durch eine Pumpe in den ersten Kessel zurückgehoben und kann hier von neuem benutzt werden, nachdem sie einen Zusatz von frischer Säure erhalten hat. Sobald das Fl.-Vol. eine gewisse Grenze erreicht hat, wird das in der Mutterlauge enthaltene Pb durch CaO oder NaOH gefällt. Das so niedergeschlagene PbO wird wieder zur Darst. von $PbCl_2$ benutzt. A. R. Davis (*Engl. P.* 8914, 4. 5. 1895; *Chem. Ind.* **20**, (1897) 139). — 6. Verreiben von PbO mit NH_4Cl. W. Oechsner de Coninck u. L. Arzalier (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 713). So entsteht jedenfalls Bleioxychlorid. Nernst (*Theoret. Chem.*, 5. Aufl., 473). — 7. Aus PbO_2 durch Cl, HCl, HClO, $SOCl_2$ bei 150° im geschlossenen Rohr. oder PCl_3. [Näheres S. 222 und 223.] — 8. Aus PbS und Cl, HCl, $SOCl_2$ oder Metallchloriden [NaCl, $ZnCl_2$ usw. namentlich zur Behandlung komplexer Erze benutzt, vgl. z. B. E. Langguth *D. R.-P.* 240768, 23. 3. 1911), H. J. E. Hamilton (*Engl. P.* 152289, 8. 10. 1920), Amalgamated Zinc (de Bavays) Ltd. (*Engl. P.* 151952, 2. 10. 1920; *C.-B.* **1921**, II, 171, 172) und viele ältere Verff.; Näheres auch S. 285, 286], durch geschm. AgCl oder $HgCl_2$. A. Levallois (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1666). Bleiglanz wird bei 250° durch S_2Cl_2 im geschlossenen Rohr vollständig in $PbCl_2$ verwandelt. In der Kälte keine Einw. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 292). — 9. Aus festen Bleisalzen und HCl oder Chloriden. [Näheres S. 301, 302 und bei den im folgenden besprochenen Verbb., namentlich Bleiweiß.] Auf $Pb(NO_3)_2$ wirkt trockner HCl heftig. J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 370). Aus $Pb_3(AsO_4)_2$ und HCl-Gas quantitativ bei mäßiger Hitze [unter dem Schmp. des $PbCl_2$, W. Cl. Ebaugh (*Thesis Univ. Penn.* **1901**; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 495)] unter vollständiger Verflüchtigung des As. So auch aus Erzen, die As_2O_5 und P_2O_5 enthalten. E. F. Smith u. J. G. Hibbs (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 685); Hibbs (*Thesis Univ. Penn.* **1896**). Aus der klaren Lsg. von $PbSO_4$ in KCl (4 g in 300 g/l) scheidet sich das meiste $PbCl_2$ allmählich, zunächst in Flocken, dann in kleinen Kristallen ab. Fügt man zu NaCl-Lsg. in W. aufgeschwemmtes gefälltes $PbSO_4$, so löst es sich beim Rühren in ansehnlicher Menge in der Fl., die klar bleibt und sich schwach erwärmt. Nach einigen Stunden setzt die übersättigte Lsg. den größten Teil des $PbCl_2$ in Kristallen an den Gefäßwänden ab. Sie entstehen auch aus der h. Lsg. A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 216, 210). — 10. Aus Bleisalzlsgg. durch Fällen mit HCl

oder Chloriden. [S. dazu S. 164 unter c) und S. 168 unter 6.] Durch Chloride kann aus den Lsgg. organischer Bleisalze kolloides $PbCl_2$ [s. S. 341] entstehen. *Rein und trocken*: Man filtriert $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch Pt-Schwamm in eine Quarzschale, fügt frisch dest. HCl unter ständigem Rühren im Ueberschuß zu, wäscht mit lauwarmem W., zentrifugiert im Pt-Tiegel, krist. dreimal aus 0.006 n.HCl in Pt-Gefäßen aus sd. Lsg. unter Eiskühlung, trocknet im Vakuumexsikkator über geschm. KOH, wobei das W. bis auf wenige Hundertstel Proc. fortgeht, schm. in trockenem HCl unter allmählichem Erhitzen und läßt in N, schließlich in Luft erkalten. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1050). [Aehnliches Verf. bei G. P. BAXTER u. J. H. WILSON (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 187; *C.-B.* **1908**, I, 1030).] Man fällt die nach S. 244 gereinigte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. vor dem Umkristallisieren mit konz. HCl in der Kälte, saugt ab, wäscht mit eiskaltem W. und krist. dreimal aus Wasser. K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* **95**, (1916) 290). Läßt man zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. im *Kapillarrohr* HCl treten, so bilden sich langsam $PbCl_2$-Kristalle in zunehmenden Entfernungen. W. P. DREAPER (*Koll. Z.* **14**, (1914) 163). Ueber Schichten in *Gallerten* s. S. 165. Kugelförmige Zusammenhäufungen entstehen in Gelatine oder Agar, wenn man mit NH_4Cl ähnlich wie bei $PbSO_4$ [S. 295] verfährt. HATSCHEK. Durch sehr schwache *Ortsströme* Nadeln oder Würfel. BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, (1852) 29). — 11. Aus Bleisalzlsg. und Anilinchlorhydrat nach längerem Stehen nadelförmig, bei nachherigem Zusatz von NaCl schuppig-kristallinisch. E. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 575). — 12. *Reines optisch leeres*: Man schm. je 100 g reinstes käufliches $PbCl_2$ in unten platt gedrückten Bombenröhren im elektr. Röhrenofen mit Nickeldrahtheizung, behandelt mit einem strömenden Gemisch etwa gleicher Vol. von scharf getrocknetem Cl und HCl [App. im Original], läßt an der Luft erkalten, feilt die Röhren am oberen und unteren Ende des platt gedrückten Teiles behutsam an, sprengt ab und nimmt die Schmelze in kompakter Form heraus. R. LORENZ u. W. EITEL (*Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 47).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Cotunnit bildet weiße diamantglänzende kleine nadelförmige Prismen; Härte 2; D. 5.238. v. KOBELL. — Das gefällte ist meist ein weißes Kristallpulver (*Magisterium Plumbi*) [über Kristalle siehe 9. und 10. unter β)]. Dieses wird durch 6000 bis 8000 Atm. zu einer festen M., aber nicht stärker kristallinisch. E. JANNETTAZ, NEEL u. CLERMONT (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 53). Aus h. Lsg. in W. oder HCl weiße seidenglänzende Nadeln und Blättchen. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* **4**, (1850) 456). Aus der Lsg. von $PbCl_4$ in HCl beim Verdunsten rhombische Blättchen, oft 1 cm lang; aus der in $CaCl_2$ Pyramiden. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 110). Sehr schöne Kristalle beim Ueberschichten der konz. Lsg. von $PbCl_2$ in HCl mit HCl und darüber mit Wasser. CH. ER. GUIGNET (*Compt. rend.* **103**, (1886) 875). Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0.5952:1:1.1872$. Aus HCl-Lsg. flächenreiche Kristalle, oft von pseudohexagonalem Habitus mit b{010}, c{001}, q{011}, o{111}, x{121}, u{012}, t{012}; Zwillinge und Drillinge nach u; manchmal durch Verlängerung nach Zone [$\bar{1}$10] nadelförmig. (111):(001) = 66° 42'; (111):(1$\bar{1}$1) = 56° 2'; (111):($\bar{1}$11) = 104° 13'; (112):(11$\bar{2}$) = *81° 30'; (112):(1$\bar{1}$2) = *45° 36'; (112):($\bar{1}$12) = 81° 14'; (011):(001) = 49° 54'; (021):(001) = 67° 10'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist b; a-Achse 1. Mittellinie. Positive Doppelbrechung: Für Na-Licht: $\alpha = 2.1992$, $\beta = 2.2172$, $\gamma = 2.2596$; für Li-Licht: $\alpha = 2.1788$; $\beta = 2.1922$. STÖBER (*Bull. Acad. Belg.* **30**, (1895) 345). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 219). S. a. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* **4**, (1850) 456). Auch aus dem Schmelzfluß in weißen rhombischen Kristallen. E. KORRENG (*Kristall. u. therm. Unters. von binären Systemen aus Thallochlorid u. Chloriden zweiwert. Metalle, Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 76). — Aus den Lsgg. [Näheres s. S. 338] in geschm. NaCl mkr. Tafeln, die teilweise

hemimorph ausgebildet sind, in $BaCl_2$ Prismen, in KNO_3 Stängel des rhombischen Systems. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* **1880**, 7, 77; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 611). — Aus der elektrolysierten, mit Bleinebeln durchsetzten Schmelze in optisch leeren Kristallen. R. LORENZ (*Physikal. Z.* **16**, (1915) 204). Nach (12) unter β) vollkommen weiße klare Kristallmasse, aus der sich mit dem Messer wasserklare, diamantglänzende, leicht spaltbare unter dem Ultramikroskop optisch leere Einzelkristalle abspalten lassen. In der Regel nur Pinakoide (001) (Basis) und (010) (Längsfläche), sowie meist undeutlich ausgebildete Pyramide (121); daneben höchstens noch das Doma (012) einmal beobachtet. Diese lassen sich durch Schm. mit Pb oder KCN mit Metallnebeln durchsetzen und haben dann kolloide Natur wie die Rubingläser. Die schwarze grauglänzend erstarrende Schmelze läßt durchsichtige, doch nicht wasserklare Kristalle abspalten, die unter dem Ultramikroskop zahllose glänzende Lichtpünktchen auf tief schwarzem Grunde aufweisen mit farbigen Beugungsringen konzentrisch um die Beugungsscheibchen, in Verdopplung infolge der starken Doppelbrechung des $PbCl_2$. Die Umwandlung mit KCN erfolgt lebhaft unter Entw. von Gas. Die nebelhaltigen Kristalle liefern höchst kräftig gefärbte Schmelzflüsse, die durch Cl und HCl-Gas wieder optisch leer werden. Diese Umwandlung und die entgegengesetzte können beliebig oft mit gleichem Erfolge wiederholt werden. R. LORENZ u. W. EITEL (*Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 48). Bleibt in höheren Tempp. monomorph. TREIS. — $PbCl_2$ (0.909 g) veranlaßt Lsgg. zur Abscheidung des NH_4Cl in Würfeln, P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 149); beeinflußt nicht die Kristallisation des NH_4Cl, begünstigt das Kristallisieren des NaCl in sehr scharf ausgebildeten kleinen Trichtern; erzwingt die Kristallisation der KCl in scharfen Oktaedern (nebst Kubooktaedern). Daneben entstehen doppelbrechende Säulen des Doppelsalzes. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 301, 309, 316). — D^0. 5.899, D^{25}. 5.885, D^{50}. 5.872, G. P. BAXTER u. CH. F. HAWKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 270); D. 5.8 bis 5.88, STÖBER; des gefällten 5.8022, KARSTEN, 5.78 SCHIFF, des bei Luftabschluß geschm. 5.6824, KARSTEN, des kristallinischen 5.802. SCHABUS. D^{17}. 5.840. Härte etwa wie Steinsalz. LORENZ u. EITEL (49).

2. *Thermisches.* — Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 0° bis 50° 0.00009. BAXTER u. HAWKINS. — Sendet in der Hitze keine Pb^{++}-Ionen aus. A. T. WATERMAN (*Phil. Mag.* [6] **33**, (1917) 225). — *Spez. Wärme* nach G. LINDNER (*Dissert., Erlangen* **1903**; *Sitzungsber. Erlangen* **34**, 217; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 602):

bei	0° bis 50°	100°	150°	200°	250°
	0.06497	0.06647	0.06779	0.06920	0.07043;

zwischen 0° und 19° 0.06565, J. N. BRÖNSTED (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 714); bei gewöhnlicher Temp. bis 100° 0.06512, W. LONGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, 398; *J. B.* **1882**, 97); 0.06641, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129; *Pogg.* **53**, (1841) 60, 243); [von unreinem?] bei 160° bis 380° 0.0707, O. EHRHARDT (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 215); von 260° bis 493° 0.0778, von 493° bis 580° 0.121. GOODWIN u. KALMUS (*Phys. Rev.* **28**, (1909) 1). Mol.-Wärme zwischen 0° und 19° 18.25, BRÖNSTED; bei 15° bis 100° 18.52 ± 0.06, 15° bis 250° 18.97 ± 0.04, 16° bis 300° 19.26 ± 0, 16° bis 350° 19.58 ± 0.06, A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 606); bei den abs. Tempp. 15.6° 2.16 (ber. 2.13), 19.8° 3.08 (ber. 3.19), 24° 3.51 (4.18), 27° 4.88 (4.89), 54.9° 10.46 (10.12), 61.5° 11.73 (11.00), 84.4° 13.37 (13.36), 87.7° 13.55 (13.61), W. NERNST (*Ann. Phys.* [4] **36**, (1911) 429); 18.31, H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 634); bei +17.5° 18.32, —67.5° 17.41, —166.5° 14.90. A. EUCKEN (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 586). Atom-Wärmen bei konstantem Druck C_p und bei konstantem Vol. C_v (ber. aus der Eigenfrequenz $\beta_{\nu}' = 107$ für Pb, 222 für Cl in der Verb. gegenüber $\beta_{\nu} = 95$ bzw. 105 für die freien Elemente) [aus den Reststrahlen ber. Eigenfrequenz bei H. ST. ALLEN (*Phil. Mag.* [6] **35**, 404; *C.-B.* **1918**, II, 592)] bei den abs. Tempp. T nach F. KOREF (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 185):

T		15.6	19.8	24.0	27.0	54.9	61.5	84.4	87.7	106.5
C_p	gef.	0.72	1.03	1.17	1.63	3.49	3.91	4.46	4.52	4.97
C_v	gef.	0.72	1.03	1.17	1.63	3.47	3.88	4.41	4.47	4.88
	ber.	0.53	0.99	1.00	1.63	3.66	3.98	4.69	4.77	5.10

— Mol. Schmelzwärme 5.607 WE., O. H. Weber (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 322); 5.806, Rudberg; 5.81, Ehrhardt; 5.15, Goodwin u. Kalmus; gef. 20.9 (also für 1 At.-Vol. Pb 383). Boos. — *Schmelzpunkt* 580°, F. Braun (*Pogg.* **154**, (1875) 190); 506°, Weber; 501° bzw. 498°, Th. Carnelley (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 496, bzw. **33**, (1878) 278); 520°, L. Graetz (*Wied. Ann.* **40**, (1890) 27); 447°, W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos (*Phil. Mag.* [5] **41**, (1896) 366); 506°, O. H. Weber (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 359); 495°, K. Mönkemeyer (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **22**, (1906) 22), F. Matthes (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **31**, (1910) 342), C. Sandonnini (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 145; *Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) I, 173), E. D. Eastman u. L. H. Duschak (*U. S. Bur. Mines, Techn. Paper* **225**, (1919); *J. Soc. Chem. Ind.* **39**, (1920) *A.*, 294); 493°, R. Lorenz u. W. Ruckstuhl (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 72); 498°, R. Lorenz u. H. T. Kalmus (*Z. physik. Chem.* **57**, (1907) 30), R. Lorenz u. M. G. Fox (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 117), C. Tubandt u. S. Eggert (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 219); 501°, G. Herrmann (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 261); 496°, O. Menge (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 187), K. Treis (*Kristallogr. u. therm. Unterss. von Systemen aus $PbCl_2$ u. Chloriden einwert. Metalle, Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner. Beil.* **37**, (1914) 770); 499°, R. Ruer (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 369), W. Truthe (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 163); 500° (Abkühlung), 501° (Erwärmung), Korreng (75); 501° (Abkühlung). Ein weiterer gut ausgebildeter thermischer Effekt tritt in der Abkühlungskurve nicht auf. K. Hachmeister (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 155). Verliert beim Schm. 0.1 % an Gew. Ruer. Weit unter dem Schmp. höchst plastisch. J. Rosenthal (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 706). — Die *Schmelze* ist durchsichtig, stark lichtbrechend, gelb, in höherer Temp. [zwischen 600° und 800°, V. Czepinski (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 245)] orange bis dunkelrot. Treis. $D.^{600}$ 5.21, L. Poincaré (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1900) 314); des geschm. zwischen 520° und 700° 5.627 —0.00144 t. R. Lorenz, H. Frei u. A. Jabs (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 468) [in Mischung mit KCl und mit $BaCl_2$ s. unter Pb und K, Pb und Ba]. Tropfengew. beim Schmp. 165 (W. bei 0° 100). Motylewski (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 410). Die Schmelze scheidet beim Erkalten rhombische Kristalle ab, Korreng, krist. mit geringer Unterkühlung zu einem schwach grauen, fettglänzenden, bröckeligen Regulus, Treis; erstarrt zu einer weißen durchscheinenden hornähnlichen M., [ältere Angabe] [s. aber unter δ)]; zu einer farblosen, graustichigen M. von völlig weißem Pulver, Ruer; zu einer glänzenden, innen körnigen, außen strahligen M. oder zu weißen blättrigen Kristallen, Lorenz u. Ruckstuhl; zu einer farblosen, völlig klar durchsichtigen M. Sie weist umso mehr Sprünge auf, je langsamer die Erstarrung erfolgte. Leicht zu feinem Pulver zerreibbar, das durch starken Druck gut zusammenhängende, aber ziemlich spröde Körper gibt. Tubandt u. Eggert (218). Viskosität von geschm. bei 498° 0.05532. R. Lorenz u. H. T. Kalmus (*Z. physik. Chem.* **59**, (1907) 244). In der Schmelze sind Ionen, Goodwin u. Kalmus; komplexe Ionen, da statt des für monomolekulare Stoffe geltenden Temp.-Koeffizienten der mol. Oberflächenenergie k = 2.12 zwischen 500° und 600° gef. wird k = 0.68, 0.903 und 0.915. R. Lorenz u. F. Kaufler (*Ber.* **41**, (1908) 3727). In der Schmelze sind neben $Pb^{\cdot\cdot}$- auch $PbCl^{\cdot}$-Ionen. Ch. C. Garrard (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899) 214; *Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 273). — *Verdampft* bei Luftabschluß in heftiger Rotglut nicht, Davy; aber bei Luftzutritt, z. T. neben überschüssigem Cl, unter Zurücklassen von Bleioxychlorid. Döbereiner (*Schw.* **17**, (1816) 255). Verflüchtigt sich im HCl-Strom schwach bei

225°. J. B. Moyer (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1032). — Sdp. 956°, Weber (319); des naß dargestellten und aus W. umkrist. über 861°, Th. Carnelley u. W. Carleton-Williams (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 283); bei 754 mm 945°. Eastman u. Duschak. DD. ber. 9.62. H. E. Roscoe (*Proc. Roy. Soc.* 27, 426; *J. B.* **1878**, 33). Aus der DD. gef. das Mol.-Gew. bei sehr hoher Temp. zu 262.7 (ber. 278.0). A. Scott (*Proc. Edinb. Soc.* **1887**, 410; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 411). Dampfdruck (graphisch extrapoliert) nach Eastman u. Duschak:

bei t°	400	500	600	700	800	900
mm Hg von 0°	0.00174	0.141	2.82	22.4	116	433

Verdampfungswärme beim Schmp. ber. 40600 cal. Eastman u. Duschak.

3. *Optisches und Strahlenwirkungen.* — Festes $PbCl_2$ färbt sich nach der Elektrolyse im Licht schnell rötlich bis violett. Ursache ist wohl nicht ein niederes Chlorid. Tubandt u. Eggert (230). Fluoresziert bläulich. J. A. Wilkinson (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 723). Mittlere Wellenlänge der Reststrahlen größer als bei AgCl. kleiner als bei HgCl und AgBr (mit von Wartenberg). Absorption von W.-Dampf der Zimmerluft beeinflußt sie wenig, stark die Energieverteilung der Strahlen. H. Rubens (*Ber. Berl. Acad.* **1913**, 513; *C.-B.* **1913**, II, 334). Ultraviolettes Licht bewirkt die Aussendung el. Ladungen, weniger als bei $PbBr_2$ und PbJ_2. B. A. Dima (*Compt. rend.* **157**, (1912) 592).

4. *Magnetisches.* — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.535$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.068$ für krist. bei 15°, 2196 g/l, Feldstärke rd. 10000. St. Meyer (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 245).

5. *Elektrisches.* — DE. 4.20, nach dem Schmelzen und Erstarren 17.26, wohl weil Zers. eingetreten ist. A. Lenert (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 1051). — Leitfähigkeit metallisch, Buff (*J. B.* **1859**, 39), nicht rein metallisch, sondern mit höherer Temp. zunehmend elektrolyt. E. Wiedemann (*Sächs. Ber.* **1874**; *Pogg.* **154**, (1874) 318; *J. B.* **1875**, 109). Das *feste* $PbCl_2$ (geschm. oder zu Pulver gepreßt) leitet (bei 300° bis 205°) rein elektrol. Die anodische Stromausbeute (an Ag) ist die ber., die kathodische (an C und Pt) kleiner (gef. 81 bis 60%), wohl nicht durch B. eines niedern Chlorids, sondern weil bei Best. der Ausbeute durch Zusammenschm. des fein verteilten Pb-Nebels das Pb mit dem anodisch gebildeten AgCl reagiert. Tubandt u. Eggert (225). Beweglich ist nur das Cl'-Ion. C. Tubandt (*Z. anorg. Chem.* **115**, (1921) 118). Die Leitfähigkeit ist bei k. gepreßten Stücken bei 112° unmeßbar klein. Bei höhern Tempp. leiten aus kristallinischem gepreßte Stücke anfangs etwas besser als solche aus amorphem. Beim Erhitzen bis zum Erweichen nimmt die Leitfähigkeit bei letztern mehr zu als bei erstern. Die bessere Leitfähigkeit bleibt beim Sinken der Temp. dauernd. J. Rosenthal (*Ueber die el. Leitfähigkeit fester Elektrolyte bei verschiedenen Tempp., Dissert., Erlangen* **1891**; *Wied. Ann.* **43**, (1891) 714). Die Leitfähigkeit nimmt mit der Temp. stark zu. Buff. Bei geschm. und wieder erstarrtem $PbCl_2$ wächst der Ausschlag des Galvanometers zwischen 80° und 200° von 5.5 auf 580. Die Polarisation infolge der Elektrolyse macht sich bei 110° mit einem Ausschlag von 6, der bis 200° bis 160 wächst, bemerkbar. Gepulvertes $PbCl_2$ verhält sich ähnlich. Wiedemann. Der Widerstand nimmt bei Strömen, deren EMK. kleiner als 1¾ Volt ist, mit der Dauer der Elektrisierung zu, bei stärkeren Strömen ab. Die Abnahme ist der Feuchtigkeit zuzuschreiben. die nie ganz zu vermeiden ist. Mit Erhöhung der Temp. nimmt der Widerstand ab. W. E. Ayrton (*Phil. Mag.* [5] **6**, 132; *Chem. N.* **37**, 247; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, 615; *J. B.* **1878**, 147). Die spez. Leitfähigkeit von aus Pulver gepreßten Pastillen nimmt mit dem Druck von 2.4 auf 4.7×10^{-9} rezipr. Ohm bei 37° (nicht abs., nur Vergleichswerte) zu [vgl. a. Graetz (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 314)]. Hat das $PbCl_2$ vorher 14 Tage im Exsikkator über P_2O_5 gestanden, so läßt seine Leitfähigkeit bei mehrmaligem Stehen über P_2O_5 nicht mehr nach. Auch Umkristallisieren aus W. oder konz. HCl ändert sie nicht. Preßt man die Pastillen aus Pulvern, die vorher erhitzt sind, so nimmt ihre

Leitfähigkeit, aber nicht infolge Zers. des $PbCl_2$, zu. Gef. nach 7 Stdn. Erhitzung in Cl auf 300° [wobei keine Zers. eintritt] 17fache Steigerung, nach Erhitzen [unter Zers., s. chem. Eigenschaften] 7 (16) Stdn. in der Leere auf 300° (330°) 10 (14)fache, in N 5 Stdn. auf 330° 18fache, in trockner Luft 7 (16) Stdn. auf 300° 6 (11)fache, in feuchter Luft 6 (16) Stdn. 330° 15 (15)fache. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig* **1919**; *Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 78). Die Leitfähigkeit der Pastille steigt stark, wenn das $PbCl_2$ vorher geschm. wird; von 2.2° auf 120° Galvanometerausschlag; in beiden Fällen die Pastille 75 Stdn. bei 50° im Vakuumexsikkator getrocknet. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 552). Das geschm. gewesene leitet herab bis zu 460°. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 249). Die Leitfähigkeit des geschm. und wieder erstarrten (k, bezogen auf S. E. und Hg = 1; die folgenden Zahlen für das feste $PbCl_2$ haben keine abs. Gültigkeit wegen der starken Wärmeausdehnung) nimmt mit wachsender Temp. zuerst sehr langsam (von $k \times 10^8 = 0.8$ bei 200° auf 41 bei 390°), dann immer schneller (75 bei 400°, 400 bei 420°, 1170 bei 440°, 3000 bei 460°, 6800 bei 490°), äußerst schnell in der Nähe des Schmp. (520°) zu (11400 bei 500°, 22500 bei 520°, 30000 bei 530°). L. GRAETZ (*Wied. Ann.* **40**, (1890) 27). Die Kurve von $i/k \times (dk/dt)$ zeigt ein Maximum bei 420°, ein kleineres bei 500°. GRAETZ (29). $PbCl_2$ leitet umso besser, je häufiger es erhitzt und wieder abgekühlt wird, ROSENTHAL (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 700), weil sich die Menge des unter dem Schmp. des $PbCl_2$ durch das adsorbierte W. entstehenden Oxychlorids mit jedem Wiedererhitzen vermehrt. Steigerung der spez. Leitfähigkeit z. B. bei 300° von 6.8×10^{-6} auf 10.1, 12.4. 14.1 rez. Ohm, bei 320° von 13.6 auf 16.2, 18.9. 20. A. BENRATH (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 694). Ueber die Leitfähigkeit der Gemische s. unter Pb und K, Na, Ca. Die Leitfähigkeit der erstarrten Schmelze verschwindet beim Auftreffen genügend starker el. Wellen (Dekohäration). C. TISSOT (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1523). Ueberführungsmessungen an festem $PbCl_2$ bestätigen, daß es rein elektrol. leitet. TUBANDT u. EGGERT (230). Elektrolysiert man (bei etwa 300°), so durchsetzt bald Pb in äußerst feiner Verteilung den festen Elektrolyten. U. Mk. besteht dieser Metallnebel aus einem dichten Netzwerk winziger Kriställchen in äußerst fein verzweigter Anordnung. Bei starkem Strom tritt dadurch in wenigen Augenblicken Kurzschluß zwischen den Elektroden ein. Die B. der Metallbrücke wird (bei Ag-Anode) begünstigt durch eine oberhalb des eutektischen Punktes der $PbCl_2$-AgCl-Mischung liegende Temp., weil bei ihr das Gemisch sich in der Nähe der Anode teilweise verflüssigt. Die Neigung des fein verteilten Pb, nicht auf kürzestem Wege zur Anode zu wandern, sondern sich auch seitlich auszubreiten, ist weniger als bei erstarrten Schmelzen bei Zylindern aus gepreßtem Pulver vorhanden. Sie zeigen besonders deutlich das strahlenförmige Hineinwachsen des AgCl von der Anode aus in das $PbCl_2$. TUBANDT u. EGGERT (226). Weniger stark verbreitet sich das Pb im $PbCl_2$ bei Anw. gepreßter Zylinder aus geschm. gewesenem $PbCl_2$, noch weniger bei trocknen Nädelchen. In letzterm Falle wächst das Pb nur in einzelnen Fäden schnell zur Anode hin. [Ueberführungsverss. bei 195° bis 280° im Original.] TUBANDT (115). — Leitfähigkeit des *geschmolzenen*, das einer der besten Leiter der Elektrizität ist, CZEPINSKI (246), $k \times 10^8 = 25300$ (bei 580°!) (bezogen auf Hg), F. BRAUN (*Pogg.* 154, (1875) 190); 1.472 reziproke Ohm, C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] **24**, (1915) I, 616); nach R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* **59**, (1907) 17, 244):

t°	498	508	518	528	538	548	558	568	578	588	598	608
rez. O.	1.395	1.478	1.544	1.596	1.645	1.692	1.738	1.783	1.826	1.866	1.904	1.941;

gef. und ber. nach I. $c_t = 1.97\,[1 + 0.0020\,(t - 600)]$ und II. $c_t = 1.56\,[1 + 0.003\,(t - 508) + 0.0000007\,(t - 508)^2]$ nach POINCARÉ (310):

	t°	508	520	540	605	664	730
c_t	gef.	1.56	1.60	1.71	2.00	2.32	2.66
	ber. I.	1.60	1.65	1.73	1.99	2.22	2.48
	ber. II.	1.56	1.61	1.71	2.02	2.32	2.65

Mol. Leitfähigkeit bei 600° ber. 0.1132. POINCARÉ (318). Das Prod. aus Leitfähigkeit und innerer Reibung bleibt (entgegen FOUSSEREAU) nicht ungeändert. LORENZ u. KALMUS. Spez. Leitfähigkeit in geschm. $NaNO_3$ (Ohm^{-1}) nach A. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 760; *C.-B.* **1905**, II, 955):

t°	% $PbCl_2$		
	3.09	7.01	8.01
350	1.113	(1.083)	1.079
355	1.132	(1.161)	1.093
360	1.152	(1.118)	1.106

[Ueber Leitfähigkeit in Lsg. s. S. 332]. — Feste Daniellketten mit geschm. $PbCl_2$ und Pb. F. HABER u. ST. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 407; *C.-B.* **1904**, II, 1364). EMK. der Kette Pb | $PbCl_2$ | Cl_2: $E_t = 1.2818 - 0.000584\,(t - 506)$, WEBER (359); bei 498° bis 600° $E_t = 1.263 - 0.000679\,(t - 498°)$, R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 109); bei 60° bis 155° $1.581 + 0.00065\,(60 - t)$. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 566). Die EMK. der geschm. Kette Zn | $ZnCl_2$ | $PbCl_2$ | Pb ist in einem Temp.-Intervall von fast 300° sehr annähernd gleich dem Unterschiede in den EMKK. von Zn | $ZnCl_2$ | Cl_2 und Pb | $PbCl_2$ | Cl_2. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 284). — Polarisation während der Elektrolyse von geschm. $PbCl_2$ bei 658° 1.136 Volt, fast unabhängig von der Stromdichte, während des Glühens der Anode 0.646 Volt. Abgesehen von der Pb-Abscheidung ändert sich die Beschaffenheit des Elektrolyten nicht oder sehr wenig. CZEPINSKI (246).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Zers. des geschm. $PbCl_2$ durch Elektrolyse siehe S. 133 und Nachträge.

1. *Erhitzen.* — Schmelzen im CO_2-Strom zers., da bei 205° stets etwas W. zurückgehalten wird, unter Entw. von HCl teilweise zu Oxychlorid. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 129). Dieses entsteht beim Erhitzen an der Luft, DÖBEREINER [vgl. S. 327], schon unter dem Schmp. durch das adsorbierte W.; seine Menge vermehrt sich bei jedem Wiedererhitzen (nach Erkalten); bei höherer Temp. entweicht Cl (im CO_2-Strom keine Zers., nur Verflüchtigung), wobei es zweifelhaft ist, ob das SiO_2 des Gefäßes außer dem Luft-O an der Rk. teilnimmt. A. BENRATH (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 694). Schm. teilweise unter Abgabe von Cl und B. von PbO, wahrscheinlich auch Oxychloriden. Diese Erstarrungsprodd. sind rötlichgelb. KORRENG (76). Die Färbung nach dem Glühen an der Luft ist überwiegend perlgrau, gelbbraun oder kräftig gelb, je nachdem eins der Oxychloride $PbO,PbCl_2$ oder $2PbO,PbCl_2$ oder $4PbO,PbCl_2$ überwiegend gebildet ist. TREIS. Eine Verfärbung tritt auch beim Erhitzen im trocknen N und stärker in der Leere ein. Steigt in letzterer die Temp. über den Schmp. des $PbCl_2$, so ist die erstarrte Schmelze von schwärzlichen Teilchen durchsetzt. In Cl ohne Verfärbung zu einer klaren hellgelben Fl. schmelzbar, die vollkommen gleichförmig erstarrt. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig* **1919**; *Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 81). Die Zers. läßt sich durch NH_4Cl verhindern. HACHMEISTER. Bei höherer Temp. konnte eine Veränderung des $PbCl_2$ (vielleicht wegen unvollkommener Hilfsmittel) mkr. und ein Umwandlungspunkt dilatometrisch nicht festgestellt werden. KETZER (83). — Glühen in O verwandelt unter Entw. von Cl in Oxyd. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 407). Verliert im Gemenge mit $PbClO_3$ bei etwa 200°, mit PbO_2 im O-Strom bei 450° kein Chlor. W. H. SODEAU (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 723).

2. *Wasserstoff* und *Wasser*. — H reduziert, in umkehrbarer Rk., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 91, 93); bei 600° sehr wenig, A. JOUNIAUX (*J. Chim. Phys.* **1**, (1903) 609); reduziert unvollständig, weil die Temp. der Reduktion der des Sublimierens zu nahe liegt. An dem Deckel über dem Schiff setzen sich schwarze Pb-Kristalle im Gemenge mit $PbCl_2$ an. EBAUGH (295). Ueber den Verlauf der Reduktion durch H bei dunkler el. Entladung s. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* **1919**, 249). Aus HCl und Zn entstehender H reduziert schnell und quantitativ. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* **6**, (1900) 227). Zn reduziert in Ggw. von W. zu schuppigen Blättchen, in Ggw. von NH_3 zu schwarzem mikrokristallinischen Pulver, bei Zusatz von H_2SO_4 sofort zu Dendriten unter Entw. von NO. A. GAWALOWSKI (*Oesterr. Chem. Ztg.* **19**, (1916) 150).

Langsam l. in 135 T. W. von 12.5°, BISCHOF (*Schw.* **64**, (1832) 76); in 105.2 T. von 16.5°, BELL (*Chem. N.* **16**, 79; *J. B.* **1867**, 273); zu 8 g in 1 l W. bei 11°, G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1302; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 115); mehr l. in sd. BISCHOF. Löslichkeit bei 12.5° 7.41 g/l (26.6 Millimol.), bei 100° 33.4 (119), ROSCOE-SCHORLEMMER (*Lehrb. Chem., Braunschweig* **1897**, II, 538); 8° 7.0 (25.2), MULDER (*Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonder water, Rotterdam* **1864**); 18° 7.8 (28.0), WRIGHT u. THOMPSON (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 288; **19**, (1885) 1); 25° 10.8 (38.9), A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 623); 10.9 g (auch für Carnotit-$PbCl_2$), K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* **95**, (1916) 292); 25.2° 10.78 (38.8), C. L. VON ENDE (*Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lsgg., Dissert., Göttingen* **1899**; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 162); bei 25° 77.76 mg-Aeq./l, W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1818), 19.46 Millimol./l, VON ENDE (162); bei 19.95° 961 mg/l oder 69.2 mg-Aeq./l; oder 1 g in 104 ccm gesättigter Lsg. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 521; *Habilitationsschr., Leipzig* **1903**; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 245). Löslichkeit bei 18° 6.94 g (33.61 Millimol.)/l, M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **26**, (1007) 433); nach D. M. LICHTY (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 471, 474):

t°	in 100 ccm Lsg.		in 100 g W.		D_0
	mg-Mol.	g	mg-Mol.	g	
0	2.421	0.6728	2.421	0.6728	1.00665
15	3.265	0.9070	3.272	0.9090	1.00693
25	3.882	1.0786	3.903	1.0842	1.00725
35	4.733	1.315	4.767	1.3244	1.00600
45	5.579	1.5498	5.644	1.5673	1.00423
55	6.486	1.8019	6.573	1.8263	1.00200
65	7.490	2.0810	7.651	2.1265	0.99933
80	9.150	2.5420	9.439	2.6224	0.99474
95	10.926	3.0358	11.394	3.1654	0.98941
100	11.52	3.208	12.01	3.342	

Löslichkeitsprod. 2.29×10^{-5} aus der EMK., stark abweichend nach der Leitfähigkeit ber. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1906). Ueber die Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit zwischen festem $PbCl_2$ und seiner gesättigten Lsg. durch Indizieren mit ThB siehe G. v. HEVESY u. E. RÓNA (*Z. physik. Chem.* **89**, (1915) 294). Die Löslichkeit in W. und in 0.5 n. $NaNO_3$ zeigt zwischen 20° und 100° keinen besonders ausgezeichneten Punkt. BRÖNSTED. Die Lösungsgeschwindigkeit ist innerhalb bestimmter Grenzen proportional der Differenz zwischen dem Logarithmus der höchsten Konz. bei der Versuchstemp. und der tatsächlichen Konz. J. SCHÜRR (*J. Chim.*

Phys. 2, 245; *C.-B.* **1904**, II, 808). — $D._4^{18}$ der bei 18° gesättigten Lsg. 1.0071. PLEISSNER. [Zahlen von LICHTY s. oben.] — Filtrierpapier nimmt aus Lsgg. merkliche Mengen $PbCl_2$ auf. G. P. BAXTER u. J. H. WILSON (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 187).

In wss. Lsg. findet stufenweise *Dissoziation* nach $PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$ und nach $PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$ statt, wodurch allein das tiefe Löslichkeitsminimum zu erklären ist. Die bei 25° gesättigte wss. Lsg. enthält 6.2 % undissoziiertes $PbCl_2$, 50.1 $Pb^{\cdot\cdot}$ und 43.7 $PbCl^{\cdot}$. Die Dissoziation in $PbCl^{\cdot} + Cl'$ ist etwa 6 mal stärker als die in $Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$, dementsprechend die Konstante der ersten Stufe 0.0009469, die der zweiten 0.00006075. Die Hydrolyse spielt eine untergeordnete Rolle. VON ENDE (139, 145, 165). [S. a. die Lsgg. in HCl.] In nicht zu konz. Lsgg. ist Dissoziation in $Pb^{\cdot\cdot}$, Cl' und Cl' anzunehmen. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 626). In der bei 19.95° gesättigten Lsg. sind 4.4 % $PbCl_2$ undissoziiert. BÖTTGER. Die Lsgg. enthalten mehr komplexe Ionen als die $Pb(NO_3)_2$-Lsgg., weniger als die $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsgg. Dies folgt aus dem Potential von Pb gegen die Lsgg. (n.-Elektrode) $\varepsilon_c = 0.456$ Volt für 0.08 äq.-n. Lsg. (gesättigt), 0.481 Volt für 0.008 n., 0.541 Volt für (0.008 — 1) n. Aus ihm ergibt sich die Konz. an einfachen Ionen zu 4 für 0.1 n., 1 für 0.01 n. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstit. von Salzlsgg., Dissert., Breslau* **1904**); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 78). — Beim Lösen in W. tritt schwache *Hydrolyse* auf, sodaß der Cl-Gehalt um etwa 0.1 % abnimmt, auch wenn das $PbCl_2$ aus verd. HCl umkrist. oder in trocknem HCl geschm. worden war. BAXTER u. GROVER (1052). Die Hydrolyse ist in der gesättigten Lsg. (38.80 Millimol/l) gering trotz der sauren Rk. gegen Lackmus, bei 21.4 Millimol 1.3 %, bei 16.8 Millimol 4.4 %. VON ENDE (155). Für die Geringfügigkeit spricht auch die Zunahme der Löslichkeit durch wenig HNO_3. VON ENDE (160). S. a. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 129); W. CONRAD (*Dissert., Göttingen* **1903**). Hydrolyse in Lsgg. mit 128 Aeq. $PbCl_2$ bei 85.5° 0.495 %, bei 100° 0.768 %, Verhältnis 1.55, C. KULLGREN (*Z. physik. Chem.* **85**. (1913) 473); in 0.1 n. Lsg. bei 25° 0.2 %, J. K. WOOD (*J. Chem. Soc.* **97**, (1910) 878); bei der Verd. v = 100 nach Inversionsmessungen 0.6 %, mit der Zeit stärker. LEY (*Ber.* **30**, (1897) 2192). Die Hydrolyse verursacht abnorme Werte für die Gefrierpunkte, die Leitfähigkeit und die EMK., FERNAU; nur teilweise. VON ENDE (157). — Lösungswärme (integrale) für 1 Mol. bei 18° —3400 cal., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* **3**, 337); ber. aus der differentialen Lösungsaffinität —3282 cal. J. N. BRÖNSTED (*Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 645).

Gefrierpunktserniedrigung (Δ) nach H. FR. FERNAU (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 334) mit den von VON ENDE (158) korrigierten Konzz. und daraus folgender Gehalt an Teilmol. (k^1/k):

Normalgehalt	1/832	1/208	1/130	1/65	1/52
Δ	0.004	0.014	0.017	0.035	0.037
k^1/k	3.60	3.15	2.36	2.42	2.06

Die *Leitfähigkeit* der Lsgg. wurde schon früher [S. 116] berührt. Molarleitfähigkeit (*u*) und Dissoziation (α in %) nach L. G. WINSTON u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* **46**, (1911) 392):

	0°		12.5°		25°		35°	
v	μ	α	μ	α	μ	α	μ	α
64	104.41	72.2	144.76	70.8	188.71	69.8	224.76	68.6
128	116.27	80.4	161.56	79.0	211.43	78.2	252.17	76.9
512	133.10	92.0	186.16	91.1	246.31	91.1	293.05	89.4
1024	136.89	94.6	191.98	93.9	253.96	94.0	306.43	93.5
2048	138.88	96.0	195.16	95.5	258.49	95.6	312.13	95.2
4096	144.70	100.0	204.36	100.0	270.26	100.0	327.80	100.0

Nach S. F. HOWARD u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 48, (1912) 521):

	35°		50°		65°	
v	μ	α	μ	α	μ	α
64	223.16	68.39	277.13	66.46	331.22	64.29
128	251.27	77.01	314.89	75.52	379.39	73.64
512	290.75	89.11	370.26	88.80	452.75	87.88
1024	305.58	93.65	387.25	92.87	476.90	92.57
2048	316.59	97.03	412.06	98.82	502.84	97.60
4096	326.33	100.00	416.97	100.00	515.18	100.00

Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit bei 0° bis 12.5° 3.09 bis 3.30%, bei 12.5° bis 25° 2.43 bis 2.58%, bei 25° bis 35° 1.91 bis 2.13%, WINSTON u. JONES; bei 35° bis 50° 1.61 bis 1.85%, bei 50° bis 65° 1.30 bis 158%. HOWARD u. JONES.

Aequivalentleitfähigkeit (Λ) und Dissoziation (α in %) bei verschiedenen Konzz. (mg-Aeq./l) nach F. L. HUNT (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 802):

	Konz.	0	1	2	5	10	20	50	77.54
Λ	bei 18°	126.3	119.15	115.8	109.2	102.1	93.2	79.2	
	bei 25°	147.0	138.7	134.5	126.8	118.2	107.6	91.3	82.6
α	bei 18°	100	94.3	91.7	86.5	80.8	73.8	62.7	
	bei 25°	100	94.3	91.5	86.3	80.4	73.2	62.1	56.2

Für ½ Pb¨ Λ_{18} 60.8, Λ_{25} 71.2; für Cl′ Λ_{18} 65.5, Λ_{25} 75.8. HUNT (801). [Die Angaben von HUNT auch bei A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 461).] S. a. FERNAU sowie E. FRANKE (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 463). Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. $\Lambda_0 = 125.5$. ST. J. BATES (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 519). Spez. Leitvermögen ($\varkappa \times 10^6$) der gesättigten Lsg. bei 19.95° 5354, BÖTTGER; bei 18° 4513. PLEISSNER. Prozentische Ionisation bei 25° nach HARKINS (1820):

Konz.	0	1	2	5	10	20	50	77.5
100 γ	100.0	94.3	91.5	86.3	80.4	73.2	62.1	56.2

— EMK. der Kette 0.72%ig. Pb-Amalgam | $PbCl_2$-Lsg. verschiedener Konz. | AgCl | Ag zwischen 0° und 90°: BRÖNSTEDT. — Reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Jodeosin in starker Verd. alkal. PLEISSNER (388). Das in trocknem HCl geschm. ist neutral. BAXTER u. GROVER (1051). — Vom Lösevorgang, der in einer Depolymerisierung und einer darauf folgenden Hydratisierung besteht, wird in erster Linie letztere durch dritte (aussalzende) Stoffe günstig oder ungünstig beeinflußt. H. ARMSTRONG u. J. V. EYRE (*Proc. Roy. Soc.* [A] 88, (1913) 234). [Einfluß einzelner fremder Stoffe auf die Löslichkeit s. weiter unten bei den betreffenden.] — Wasserdampf [vgl. a. S. 328] zers. bei 110°. NORRIS (*Ann.* 117, (1861) 189). [Ueber Einw. in Ggw. von C s. Wassergas S. 339.]

3. *Hydroxyde.* — L. in NaOH. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 820); H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 180). Alkalihydroxyde geben $3PbO,PbCl_2,4H_2O$, [ältere Angabe]; zunächst $2PbO,PbCl_2$ [?] [s. a. dieses] mit steigender Menge KOH bald, wenn sämtliches Cl in KCl übergegangen ist, PbO. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 131). Für die Fällung der Lsg. mit KOH ist die Gleichgewichtskonstante $[PbCl_2]\,[KOH]^2 : [KCl]^2 = 0.00076$ (0.00071). W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 68, (1910) 421). Im Schmelzfluß entsteht mit NaOH Bleioxychlorid. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis d. unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* 1890, 17).

4. *Stickstoffverbindungen.* — NH_3-Gas verbindet sich mit $PbCl_2$. H. ROSE (*Pogg.* 20, (1830) 157). Wss. NH_3 liefert $PbO,PbCl_2,H_2O$ und $3PbO,PbCl_2,H_2O$. J. WOOD u. J. L. BORDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1884) 218; *C.-B.* 1885, 37); wirkt bei 150° im geschlossenen Rohr nicht auf die

feste Verb. G. ANDRÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 18; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 114). Gleichgewichtskonstante bei der Fällung mit NH_3 [Pb-Salz] $[NH_4]^2$: $[NH_4$-Salz] = 0.0081 (0.0087). HERZ. — L. in wasserfreiem Hydrazin (0.03 g in 1 ccm) unter Zers. (Schwarzfärbung). Die el. gut leitende Lsg. scheidet an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 819). — NO_2 greift festes nicht an, V. THOMAS (*Compt rend.* **126**, (1898) 1349); geschm. sehr wenig; nach einiger Zeit bildet sich Oxychlorid. V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1091). — Beim Lösen des geschm. in wenig HNO_3 enthaltendem W. (0.1 ccm konz. HNO_3 auf 1 l) hinterbleibt sehr wenig (0.004 %) schwarzer Rückstand. BAXTER u. GROVER (1055). Die Löslichkeit des $PbCl_2$ in W. wächst, sodaß die Hydrolyse nicht erheblich sein kann, durch geringe Mengen HNO_3 proportional dem Zusatz, durch 0.001 n. bei 25° um 0.07 Millimol/l, durch 0.01 n. um 0.91, durch 0.051 um 4.12, oder um 0.18, 2.52 und 10.62 %, im wesentlichen durch B. von Ionen $PbNO_3'$. VON ENDE (160). [S. dagegen $PbBr_2$ und PbJ_2.] Die Löslichkeit in einer an KNO_3 0.04 n. und zugleich an HNO_3 0.01 n. Lsg. ist etwas größer als in 0.051 n. HNO_3, weil merkliche Mengen des sich bildenden KCl undissoziiert bleiben. VON ENDE (165). — $Pb(NO_3)_2$ steigert die Löslichkeit des $PbCl_2$, in 0.05 n. Lsg. bei 25° von 0.0777 bei der Konz. 0.2 auf 0.0832, wahrscheinlich infolge B. komplexer Verbb. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 629). Bei genügender Verd. des $Pb(NO_3)_2$ dürfte eine Verminderung des Löslichkeit eintreten (ähnlich wie bei PbJ_2). VON ENDE (164). Die Löslichkeit in W. wächst nach ARMSTRONG u. EYRE im großen und ganzen mit steigendem Zusatz an $Pb(NO_3)_2$. Sie beträgt:

Molare Konz. an $Pb(NO_3)_2$	0	0.01	0.02	0.1	0.25
g $PbCl_2$ in 1000 g W. bei 25°	11.0321	11.1192	10.7144	11.6515	14.2079
D.	1.0104	1.0118	1.0170	1.0383	1.0816

Löslichkeit in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. nach W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1818):

Milliäq. $Pb(NO_3)_2$	Löslichkeit		
in 1 l	Millimole	g/l	$D._4^{25}$
0.0	38.88	10.81	1.0069
19.98	38.37	10.67	1.0095
50.003	38.32	10.65	1.0139
99.49	38.99	10.84	1.021
200.0	41.60	11.566	

Für mit $PbCl_2$ gesättigte $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. ber. HARKINS (1839) folgende Konzz. der Einzelbestandteile in Milliäq.:

Lösende $Pb(NO_3)_2$-Lsg.	$PbCl_2$	nicht ionis. $PbCl_2$	$Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen	Cl'-Ionen	Σi	$Pb(NO_3)_2$	NO_3'
20.0[0?]	77.76	34.11	43.65	43.65	43.65	0.0	0.0
19.980	76.75	36.41	53.56	40.34	53.56	6.76	13.22
50.003	76.64	39.67	68.44	36.97	68.44	18.53	31.47
99.49	77.98	34.43	91.85	33.55	91.85	41.19	58.3

Das Löslichkeitsprod. beträgt in Millimolen nach HARKINS (1841) bei der Gesamt-Ionen-Konz. in Milliäq. Σi

Σi	43.65	53.56	68.44	91.85
Löslichkeitsprod.	41 620	43 580	46 730	51 700

Schm. KNO_3 löst beträchtliche Mengen $PbCl_2$ und scheidet es von 280° ab wieder aus. Der bei weiterer Abkühlung entstehende weiße Kuchen hinterläßt beim Behandeln mit W. mkr. feine klare, teils stängelige teils breitere rhombische $PbCl_2$-Kristalle. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* 1880, 77; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 611).

5. *Schwefel* und *Schwefelverbindungen.* — S verwandelt beim Schm. z. T. in PbS. A. VOGEL. $(NH_3)_nS$ (Sulfammonium) liefert kleine gelbe Kristalle, die sich an der Luft unter Atmosphärendruck schwärzen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 659). Sb_2S_3 führt beim Erhitzen in Sulfantimonite über [Näheres bei diesen]; mit As_2S_3 entwickelt sich $AsCl_3$, ohne daß die Rk. zu Ende geht. H. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* (18, (1898) 420, 442). — H_2SO_4 verliert in Berührung mit überschüssigem $PbCl_2$ das gesamte SO_3, wenn seine Menge höchstens 7.67 g/l beträgt. Bei größerer stellt sich ein Gleichgew. ein, ähnlich wie bei Einw. von HCl auf $PbSO_4$ [S. 302]. Hat die Anfangsfl. 76.97 g SO_3 in 1 l, so weist die Endfl. bei 16° 20.03 SO_3 und 51.93 HCl, bei 70° 26.78 und 45.86 auf. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 197). H_2SO_4 ergibt im luftleeren Raum eine umkehrbare Rk., die zu bestimmten Gleichgewichtszuständen führt. Der HCl-Druck beträgt bei 27.2° 1 Atm., bei 43° 2 Atm., sodaß bei 27.2° unter Atm.-Druck HCl aus $PbSO_4$ Schwefelsäure frei macht, bis der Gleichgewichtsdruck erreicht ist. Aus der Verschiebung des Gleichgew. mit der Temp. wird ber., daß bei der Rk. von 1 Mol. H_2SO_4 mit $PbCl_2$ eine Wärmemenge von etwa 8 Cal. aufgenommen wird. F. A. H. SCHREINEMAKERS (*Chem. Weekbl.* 1, (1903) 81; *C.-B.* 1904, I, 251). H_2SO_4 greift bei 15° $PbCl_2$ in HCl-Atm. nicht an. A. COLSON (*Compt. rend.* 124, (1897) 81). H_2SO_4 in geringer Menge verringert die Löslichkeit des $PbCl_2$ in Wasser. PLEISSNER. — K_2SO_4 setzt sich mit überschüssigem $PbCl_2$ um, wobei $K_2Pb(SO_4)_2$ entsteht und in der Lsg. K_2SO_4 mit KCl in ein Gleichgew. kommt. [Vgl. bei $PbSO_4$, S. 302.] DITTE (220). Letzteres gilt auch für $NaSO_4$. DITTE (211). Ag_2SO_4 in Pyridin setzt zu $PbSO_4$ um. J. SCHROEDER (*Habilitationsschrift, Gießen* 1904; *C.-B.* 1904, II, 454). — Ziemlich reichlich l. in wss. Alkalithiosulfaten. HERSCHEL. $Na_2S_2O_3$ (wasserfrei, 5 T.) führt beim starken Erhitzen, dann Glühen im Porzellantiegel in schwarzes metallglänzendes PbS über. FR. FAKTOR (*Pharm. Post.* 38, (1905) 527). Die Lsg. in $Na_2S_2O_3$ scheidet bei kräftiger Lichtbestrahlung in der Kälte mennigerotes $Pb_4S_4Cl_2$ [S. 365] ab, im diffusen Licht oder im Dunkeln sowie in der Hitze nur schwarzes PbS. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* 37, (1904) 249, 252).

6. *Halogene* und *ihre Verbindungen.* — Cl wirkt auf trocknes $PbCl_2$ nicht ein, verwandelt das in HCl oder KCl-Lsg. aufgeschwemmte in $PbCl_4$ [s. a. S. 343]. W. W. FISHER (*J. Chem. Soc.* 35, 282; *J. B.* 1879, 279). Fl. Cl wirkt ohne Zusatz von HCl nicht. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). Chlorwasser oxydiert im Sonnenlicht zu PbO_2 und entwickelt Chlor. MILLON (*Compt. rend.* 28, 42; *J. B.* 1849, 254); DITTE. Beim Einleiten von Cl in gesättigte $PbCl_2$-Lsg. scheidet sich in dem Maße, wie das Gas sich löst, Salz ab, sodaß die gel. Menge von 13 g in 1 l nach der Sättigung auf 5.5 g sinkt. Das gel. $PbCl_2$ wird durch die Oxysäuren des Cl z. T. in PbO_2 verwandelt; gleichzeitig aber bildet sich HCl, die wieder umgekehrt das PbO_2 zu lösen strebt. Es stellt sich bald ein Gleichgewicht ein. Beim Verdünnen der Lsg. mit dem 20fachen Vol. W. fällt PbO_2 aus. Das Verd. stört das Gleichgewicht: die Menge des zers. $PbCl_2$ wird vermehrt, die Zers. des PbO_2 dagegen vermindert. Wird zur $PbCl_2$-Lsg. HCl und überschüssiges $PbCl_2$ gesetzt und Cl hindurch geleitet, so löst sich immer mehr $PbCl_2$, während die Fl. sich in demselben Maße rot färbt, bis bei 290 g HCl etwa 180 g $PbCl_2$ gel. sind. Alle Lsgg. geben mit W. einen braunen Nd. von Peroxyd. A. DITTE (*Compt. rend.* 91, 765; *J. B.* 1880, 328).

Verd. HCl (1 Aeq. in 2 l) fällt das gleiche Aeq. $PbCl_2$ in k. gesättigter wss. Lsg. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 294).

Reichlich l. in konz. HCl, GMELIN, zu 0.880 g/l (mit $^1/_2$ Aeq. HCl) bei 11°. Beim Neutralisieren dieser gesättigten Lsg. mit PbO entwickeln sich + 12.3 Cal. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1302; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 115). — HCl vermindert die Löslichkeit des $PbCl_2$ in 0.05 n. Lsg. etwas mehr als KCl, dieses etwas mehr als $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$ und $ZnCl_2$, die 0.1 n. Lsg. der vier letzten ebenso wie die 0.2 n. Lsg. des weniger dissoziierten $CdCl_2$; $HgCl_2$ erhöht die Löslichkeit. Im einzelnen bei 25°:

Zusatz Art	keiner	HCl	HCl	HCl	KCl	KCl
Zusatz Konz.		0.05	0.1	0.2	0.05	0.1
Löslichkeit	0.07770	0.04786	0.03243	0.01927	0.0482	0.0341

Zusatz Art	KCl	$CaCl_2$	$CaCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$MgCl_2$
Zusatz Konz.	0.2	0.05	0.1	0.2	0.05	0.1
Löslichkeit	0.0219	0.0503	0.0355	0.0219	0.0503	0.0350

Zusatz Art	$MnCl_2$	$MnCl_2$	$MnCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$CdCl_2$	$CdCl_2$	$HgCl_2$
Zusatz Konz.	0.05	0.1	0.2	0.2	0.05	0.1	0.2	0.1
Löslichkeit	0.0501	0.0349	0.0217	0.0220	0.0601	0.0481	0.0355	0.0992

Das $PbCl_2$ verhält sich wie TlCl. Die Wrkg. von $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$ und $ZnCl_2$ läßt sich ber. nach $m^3 + 2x\,m^2 + x^2m - (m_0\,a_0 : a) = 0$, worin $m_0 = 0.0777$, $a_0 = 0.733$; für $x = 0.05$ ist $a = 0.697$, für $x = 0.1$ $a = 0.661$, für $x = 0.2$ $a = 0.605$; woraus folgt ber. für $x = 0.05 : 0.0522$, $x = 0.10 : 0.0351$, $x = 0.20 : 0.0176$, also für die beiden verd. Lsgg. eine befriedigende Uebereinstimmung mit den gef. Werten. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 623, 629).

Die Löslichkeit in W. wird durch geringe Mengen HCl vermindert, mit steigender HCl-Konz. nicht so schnell wie die von $PbSO_4$ durch H_2SO_4. Im einzelnen bei 18°, je nach dem HCl-Gehalt:

Lösungsmittel	Gehalt von 1 l Lsg. mg Pb	mg $PbCl_2$	Millimol. $PbCl_2$	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^6$
reines W.	6.956	9.340	33.62	4513
0.0001 n. HCl	6.930	9.305	33.49	4268
0.0005 n. HCl	6.884	9.243	33.27	4380
0.00102 n. HCl	6.852	9.200	33.12	4940
0.0102 n. HCl	6.332	8.504	30.58	6540

PLEISSNER (435). Von k. W., das HCl enthält, werden 1636 T., also das Zwölffache gegenüber reinem W., zum Lösen gebraucht. BISCHOF. Die wss. Lsg. wird daher durch HCl gefällt. H. ROSE. Die bei 16.5° gesättigte Lsg. enthält bei 1 % HCl, D. 1.116, 0.3470 % $PbCl_2$, bei 10 % HCl 0.0931 % $PbCl_2$, bei 100 % HCl 2.566 % $PbCl_2$. BELL. Löslichkeit in 100 g HCl nach A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 719):

% HCl		0	5.6	10	18	21.9	31.5	46.0
% $PbCl_2$	0°	0.8	0.28	0.12	0.24	0.47	1.19	2.98
	20°	1.18	0.3	0.14	0.48	0.62	1.41	3.0 (17°)
	40°	1.7	0.46	0.32	0.72	1.04	1.9	
	55°	2.1	0.65	0.55	0.98	1.29	2.4	
	86°	3.1	1.24	1.20	1.98	2.38	3.8	

Hieraus ist zu schließen, daß in der Fl., die zunächst nur $PbCl_2$ und HCl im freien Zustand aufweist, sich, nachdem die Löslichkeitskurve durch den tiefsten Punkt gegangen ist, wie bei $PbBr_2$ und PbJ_2, noch nicht isolierte Bleichlorwasserstoffsäure bildet (Gelbfärbung der Fl.), deren Menge mit zunehmender Konz. der HCl sich schnell vermehrt. Dasselbe geschieht bei Erhöhung der Temp., die das HCl-Hydrat mehr und mehr in das

Anhydrid überführt. Andrerseits steigt die Dissoziation der Bleichlorwasserstoffsäure, sodaß sich bei jeder Temp. ein Gleichgew. einstellt. DITTE (721).

Löslichkeit bei 25° nach NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 603):

% HCl	0	0.05	0.1	0.2	0.6	1
% $PbCl_2$	1.079	0.9	0.76	0.6	0.31	0.18

Löslichkeit in Millimol/l bei 25.20° in HCl, NH_4Cl und KCl bei folgenden Konzz. des Lösungsmittels nach VON ENDE (152):

Normalität	0.000	0.001	0.0025	0.005	0.010	0.020	0.060	0.10	0.25
in HCl	38.80	38.60	38.06	37.14	35.45	32.13	22.81	16.47	8.89
in NH_4Cl	38.80								9.47
in KCl	38.80	38.32	37.85	36.99	35.24	32.16	22.62	16.90	13.34

Normalität	0.50	0.70	1.0	1.5	2.0	3.0	10.0	12.05
in HCl	5.46	4.83	4.45	4.62	5.12	7.54	141.35	164.3
in NH_4Cl	7.11		4.35					
in KCl	7.40	7.38	4.90	4.83	5.56	9.78		

Ist W. an HCl 0.25 (0.50) molar, so nehmen 1000 g bei 25° 4.2849 (3.6833) g $PbCl_2$ auf und die D. ist 1.0058 (1.0098) gegen 11.0321 g und D. 1.0104 ohne Zusatz. ARMSTRONG u. EYRE. In den verdünntesten Lsgg. sind nur 10 % des Pb und 46 % des Cl als freie Ionen, die andern 90 % Pb als H_2PbCl_4. PbO_2-Ionen können nur in verschwindender Menge zugegen sein. FERNAU. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonz. (die der gesättigten wss. $PbCl_2$-Lsg. = 0.0194 genommen) 4.2×10^{-8}, wenn die mit HCl versetzte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. an HCl 0.05 äq.-n. ist; aus dem Potential von Pb gegen die Lsg. $\varepsilon_c = +0.4846$ Volt. CL. IMMERWAHR (*Dissert.*, *Breslau* 1900; *Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480). Von 0.0009 bis 0.7386 n. HCl stimmen die nach dem Massenwirkungsgesetz ber. Werte gut mit den gef., von 1.020 n. werden sie immer kleiner (z. B. bei 1.026 n. 3.69 gegen gef. 4.41, bei 2.05 n. 3.11 gegen 5.18, bei 3.718 n. 2.91 gegen 8.16, bei 5 n. 2.74 gegen 19.38, bei 7.5 n. 2.81 gegen 65.86), sodaß sich immer mehr Komplexmol. H_2PbCl_4 mit Ionen $PbCl_4''$ bilden. VON ENDE (147). Die Dissoziationskonstante für den zweitstufigen Zerfall des $PbCl_2$ [S. 332] ist nicht, wie VON ENDE meint, 3.96×10^{-1}, sondern hat die Größenordnung 3×10^{-2}; für den erststufigen ist $\{[Cl'] \cdot [PbCl']\} : [PbCl_2]$ bei 18° für 0.1 n. HCl 0.16, 0.2 n. und 0.3 n. 0.27, 0.4 n. 0.28. K. BECK (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 845). [S. a. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446).] Die Zers.-Spannung der HCl (an Kohlenelektroden) steigt durch Sättigung mit $PbCl_2$ um 0.05 Volt. R. KREMANN u. H. BREYMESSER (*Monatsh.* 38, (1917) 113). Die Lsg. in konz. HCl wird durch W. gefällt, GMELIN; nicht durch H_2S, bei Zusatz von W. sogleich. WACKENRODER. — L. in NH_4Cl umso leichter, je konzentrierter dessen Lsg. ist. W. W. RANDALL (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 495). Weiteres s. oben und bei den Ammoniumbleichloriden. — KCl-Lsg. fällt k. gesättigte wss. $PbCl_2$-Lsg. nicht. BERTHELOT. In KCl-Lsg. liegt die geringste Löslichkeit bei 1.5 n. gegen 1 n. bei HCl. Der Vergleich der gef. und ber. Werte läßt nicht so sichere Schlüsse wie bei HCl zu. Von 1.5 n. ab sind sicher komplexe Mol. K_2PbCl_4 mit Ionen $PbCl_4''$ vorhanden. Diese bilden sich erst (wie auch bei HCl), wenn die Dissoziation des KCl bedeutend zurückgegangen ist, also bei höheren Konzz. Bei diesen (z. B. 3 n.) liefert KCl mehr komplexe Mol. als HCl. VON ENDE (150, 153). Zusammensetzung der bei 25° mit $PbCl_2$ gesättigten KCl-Lsgg. in Milliäq./l nach HARKINS (1839):

Lösende KCl-Lsg.	$PbCl_2$ gel.	nicht ionisiertes $PbCl_2$	$Pb^{\cdot\cdot}$	Cl'	Σi	KCl	$K^{\cdot}$
0	77.76	34.11	43.65	43.65	43.65	0.0	0.0
50.0	48.20	24.76	23.44	66.87	66.87	6.57	43.43
100.0	34.10	19.88	14.22	99.18	99.18	15.04	84.96

Bei der Gesamt-Ionen-Konz. Σi in Milliäq. beträgt das Löslichkeitsprod. [vgl. das mit $Pb(NO_3)_2$, S. 334] in Millimolen nach Harkins (1841):

Σi	43.65	66.87	99.18
Löslichkeitsprod.	41 620	50 000	69 880

KCl hebt die Hydrolyse des $PbCl_2$ auf, sodaß die saure Rk. verschwindet, H. Ley (*Ber.* **30**, (1897) 2194). Das trifft (gegen Lackmuspapier) bei einer gesättigten Lsg. von $PbCl_2$ in 3 n. KCl zu, während eine in 0.1 n. KCl noch sehr merklich sauer reagiert. von Ende (156). — NaCl setzt die Löslichkeit des $PbCl_2$ in W. herab [auch N. Demassieux (*Compt. rend.* **158**, (1914) 702)], sodaß es in der k. gesättigten wss. Lsg. des $PbCl_2$ sofort einen kristallinischen Nd. gibt, der sich beim Erhitzen löst. Ein Doppelsalz bildet sich nicht. Ditte (211). Eigentümliche Erscheinungen beim Lösen von $PbCl_2$ in NaCl-haltigem W.: E. Field (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 575).

Von den Chloriden einwertiger Metalle bilden die des Li, Na, Cu und Ag mit $PbCl_2$ bei Kristallisation aus dem Schmelzfluß eutektische Gemenge, die des K, Rb und Tl Verbb. K. Treis (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus $PbCl_2$ u. Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 814). Ueber dem Gebläse geschm. NaCl löst trocknes gefälltes $PbCl_2$ leicht und schnell unter Rauchen zu einer beweglichen Fl. Läßt man diese allmählich abkühlen, gießt nach unvollständigem Erstarren den Rest der Schmelze aus und wäscht aus dem Kuchen das NaCl mit k. gesättigten wss. $PbCl_2$ fort, so erscheint das $PbCl_2$ in rhombischen, teilweise hemimorph ausgebildeten Tafeln. Die $BaCl_2$-Schmelze liefert prismatische Formen des rhombischen Systems. O. Schott (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* **1880**, 7; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 611).

Selbst verd. $CaCl_2$-Lsg. fällt die wss. $PbCl_2$, derart, daß 1 T. $PbCl_2$ in 534 T. W. gel. bleibt. Bischof. — Beim Einleiten von Cl in gesättigte NaCl- oder starke $CaCl_2$-Lsg., die $PbCl_2$ aufgeschwemmt enthält, entsteht [s. a. unter Pb und Na bzw. Ca] eine gelbe Lsg., die in verschlossenen Gefäßen, selbst im Sonnenlicht, unverändert aufbewahrt werden kann, an offener Luft Cl entwickelt und $PbCl_4$ ausscheidet, bei tropfenweisem Zusatz zu vielen W. einen Nd. von $PbCl_2$ und PbO_2 sowie mit Alkalihydroxyden einen von PbO_2 gibt. Sobrero u. Selmi (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 161; *J. B.* **1850**, 322); Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, (1867) 323; *J. B.* **1866**, 232). L. in $FeCl_2$- und $FeCl_3$-Lsg. [Bekannte Tatsache.] Löslicher in $HgCl_2$-Lsg. als in W., anscheinend ohne B. von Doppelsalzen. Bei 20°:

$HgCl_2$-Menge in 100 ccm	Gel. $PbCl_2$-Menge in g		
g	gesamt	nach Abzug der vom W. allein gel.	auf 100 g $PbCl_2$
4	1.8972	0.9350	23.37
2	1.4877	0.5208	26.04
1	1.2272	0.2600	26.00
0.5	1.0808	0.1134	22.68
0.25	1.0192	0.0500	20.00
0.125	0.9926	0.0226	18.08

J. Formánek (*Listy chem.* **11**, 87; *J. B.* **1887**, 578). — Die Löslichkeit des AgCl in HCl scheint durch $PbCl_2$ etwas vermindert zu werden. Doch braucht man weniger HCl zum Lösen beider Chloride als jedes einzelnen. F. Ruyssen u. E. Varenne (*Compt. rend.* **92**, (1881) 525).

Die HBr-Lsg. liefert beim Abdampfen sehr leicht $PbBr_2$. KBr führt unter geeigneten Bedingungen in $3PbCl_2,PbBr_2$ [S. 379] über. V. Thomas (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1234, 1235). Ll. in wss. NH_4Br zu $(NH_4)Pb_2ClBr_4$ oder $(NH_4)_2PbCl_2Br_2$, in wss. NH_4J zu $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$. [S. a. diese Verbb.] H. Fonzes-Diacon (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 350, 354). In sd. Lsg. führen KJ und NH_4J im Ueberschuß in $K_4Pb_3J_{10}$ und $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$ über; sonst entstehen $3PbCl_2,PbJ_2$ und $5PbCl_2,PbJ_2$. E. Field (*Chem. N.* **67**, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 545). — KJ fällt zunächst einen gelben Nd., der sich fast sofort löst, worauf sich grünliche Kristalle von PbClJ [s. dieses] absetzen, bis 40°. Bei 10° scheidet sich reines $PbCl_2$ ab, dazwischen Gemenge. V. Thomas (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1381). KJ wirkt bei vollkommener Trockenheit beim Mischen nicht. Im geschlossenen Gefäß tritt, auch in der Dunkelheit, in 7—10 Tagen (bei 100° in 3) Gelbfärbung auf, die allmählich dunkler wird. Spuren W. scheinen notwendig zu sein oder beschleunigen stark. E. Ph. Perman (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, (1907) 310; *Chem. N.* **88**, (1903) 197). — Wss. HClO [s. a. S. 335] oxydiert zu PbO_2 unter Entw. von Chlor. Balard. — Die Ueberführung von SO_3HCl in SO_2Cl_2 wird durch 1 % $PbCl_2$ katalytisch wenig beschleunigt. O. Ruff (*Ber.* **34**, (1901) 3509).

7. *Phosphor-* und *Siliciumverbindungen.* — PH_3 gibt bei mäßigem Erwärmen HCl, P und Blei. H. Rose (*Pogg.* **24**, (1829) 334). — Greift beim Sdp. Glas an. Th. Carnelley u. W. Carleton-Williams (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 283).

8. *Metalle* und *Metalloxyde.* — Ca reduziert $PbCl_2$ beim Entzünden des Gemischs mit CaO_2+BaO_2 sehr heftig (Hinausschleudern eines Teils der M. aus dem Tiegel) unter B. von kristallinischem und sprödem Pb-Ca. F. M. Perkin u. L. Pratt (*Trans. Faraday Soc.* **3**, (1908) 185). Wie Ca reduziert $CaSi_2$ (techn., 70 %ig.) zu Blei. E. Berger (*Compt. rend.* **171**, (1920) 29). Mg liefert Blei. K. Seubert u. A. Schmidt (*Ann.* **267**, 218; *J. B.* **1892**, 505). Al reduziert unter B. von $AlCl_3$, wenn das Gemenge an einer Stelle durch eine Zündkirsche aus 60 T. KNO_3 und 40 T. technischem $CaSi_2$ erhitzt wird. Auch Mn reduziert bei demselben Verf. Berger. Wrkg. des Zn in Ggw. von W. oder Säure s. S. 331. $PbCl_2$ beschleunigt das Lösen der Zn in HCl und H_2SO_4. J. Ball (*Chem. N.* **74**, 303; *J. B.* **1896**, 32). Eine mit verd. HCl hergestellte $PbCl_2$-Paste löst Zn, nicht aber die Verb. $CuZn_2$. H. Le Chatelier (*Compt. rend.* **120**, (1895) 836). Lösevermögen des geschm. für Pb siehe S. 90. Gleichgewicht $Pb,PbCl_2,Zn,Cl_2$ bei der Elektrolyse der geschm. Chloride: W. Reinders (*Z. anorg. Chem.* **25**, 126; *C.-B.* **1900**, II, 710). Ag bildet mit geschm. AgCl. C. Tubandt u. S. Eggert (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 230). — Kupfer(2)-hydroxyde schlagen Pb(OH)Cl [s. dieses] nieder. A. Mailhe (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 379). HgO fällt PbO, H. Rose (*Pogg.* **107**, (1859) 278); feuchtes macht in k. konz. $PbCl_2$-Lsg. allmählich dem weißen amorphen $2PbO,HgCl_2,2H_2O$ Platz. Mailhe (372).

9. *Kohlenstoffverbindungen.* — CO zers. in der Glühhitze völlig in $COCl_2$ und Blei. Göbel (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 388); A. G. Bloxam (*Chem. N.* **52**, (1885) 183). Leuchtgas reduziert unter Abscheidung von Kohle, G. Gore (*Chem. N.* **50**, (1884) 124); Wassergas bei Rotglut. J. Gathy (*D. R.-P.*

183530, 4. 10. 1905). — Beeinflussung der Löslichkeit in W. durch organische Stoffe nach ARMSTRONG u. EYRE:

Stoff		A.	Glykol		Acetaldehyd		Paraldehyd
Molare Konz.		0.25	0.25	1	0.25	0.75	0.25
g $PbCl_2$ in 1000 W. bei 25°	11.0276	10.6609	11.0352	11.7035	10.7638	10.2451	10.3910
D.	1.0098	1.0069	1.0116	1.0170	1.0097	1.0095	1.0114

Stoff		Propylalkohol		Methylacetanilid
Molare Konz.		0.25	1	0.20
g $PbCl_2$ in 1000 W. bei 25°	11.0321	10.3266	10.0262	10.6567
D.	1.0104	1.0066	0.9984	1.0111

Stoff		Glycerin	Paraldehyd
Molare Konz.		0.25	1/12
g $PbCl_2$ in 1000 W. bei 25°	11.0210	11.3658	10.7185
D.	1.0098	1.0152	1.0101

— Unl. in Alkohol, H. ARNOLD (*Z. anal. Chem.* **51**, (1912) 550); swl. in 76 %ig., in der Wärme nicht reichlicher; unl. in 94 %ig., BISCHOF; l. zu 0.025 % in A., D. 0.81, bei Zimmertemp. FRITSCH (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 278). Glycerin löst 1.995 %, mit gleichen Teilen W. gemischtes 1.32, mit 3 T. W. 1.036, mit 87.5 % W. 0.01. C. H. PIESSE (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 505; *Chem. N.* **29**, (1874) 161). Unl. in Benzol. A. P. N. FRANCHIMONT (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1883) 55). L. in Anilin. [Näheres bei $PbCl_2$, $3C_6H_5.NH_2$.] HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 704). Zwl. in sd. Pyridin (etwa 1.5 %); zll. in Pyridinchlorhydrat. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 109). — Wl. in Ammoniumformiat. Die Lsg. gibt bei der Elektrolyse keine zusammenhängenden Pb-Ndd. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 303). Essigsäure löst Spuren, A. BENRATH (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, (1905) 228); bewirkt bei wachsenden Mengen zunächst eine schwache Zunahme der Löslichkeit in W., dann ausgesprochene Abnahme. A. E. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 218). Von den Acetaten liefern das des NH_4 Kristalle von $2PbCl_2,3NH_3$, die des K und Na (wss. oder alkoh.) leicht KCl und NaCl. Auch wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ löst besser als W., und zwar zu $Pb(C_2H_3O)_2,PbCl.C_2H_3O_2$, eisessigsaure Lsg. zu $PbCl.C_2H_3O_2,C_2H_4O_2$. [Näheres unter Pb und C.] J. WHITE (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 218). Ziemlich reichlich l. in wss. $NaC_2H_3O_2$. Daher bleibt beim Vermischen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit der äq. Menge NaCl viel $PbCl_2$ gel. Wenig NaCl gibt in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen beim Schütteln verschwindenden, wenig $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in NaCl einen bleibenden Nd. Wird aber die NaCl-Lsg. mit $NaC_2H_3O_2$ versetzt, so entsteht kein Nd. ANTHON (*Repert.* **76**, (1836) 229). L. in wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, zu $Pb(C_2H_3O)_2,PbCl,C_2H_3O_2,3H_2O$. CARIUS (*Ann.* **125**, (1863) 87). Wl. in Aethylacetat. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **34**, (1904) 4). L. in amkal.-alkal. $Na_2H_4C_4O_6$-Lsg. (z. B. 50 g Salz, 50 ccm NH_3 (D. 0.96), 50 ccm 10 %ig. NaOH, 1000 ccm W.). KOREF u. BRAUNE (821); BRAUNE u. KOREF (182). Oxalsäure liefert in Lsg. nur wenig PbC_2O_4. F. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 147). — Alkylamine fällen die Lsg. [S. unter Pb und C.] Gleichgewichtskonstante für Methylamin 0.0066. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **68**, (1910) 421). Zll. in Aethylendiaminmonohydrat. Beim Verd. mit W. fällt nichts aus; beim Erwärmen der verd. Lsg. entstehen perlmutterglänzende Blättchen einer Verb. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 6). Formamid lagert sich als Kristallformamid an. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 409). — Dinaphtopyryl bildet violettrote Kristalle von $PbCl_2.ClC_{21}H_{13}O$, R. FOSSE u. L. LESAGE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 625). CH_3MgCl führt glatt in $Pb(CH_3)_4$ (Tetramethylblei) über. Schwierigkeiten treten bei C_2H_5MgBr und C_3H_7MgCl auf. Alkylmagnesiumchloride mit C > 3 geben die Rk. nicht. G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE (*Ber.* **49**, 1915; *C.-B.* **1916**, II, 311). Aehnlich entstehen Trialkylbleiaryle. G. u. G. GRÜTTNER (*Ber.* **51**, 1293; *C.-B.* **1918**, II, 892). Ll. in sd. Picolin-

und Lutidinchlorhydrat. WM. GOEBBELS (*Ber.* 28, (1895) 793). [S. a. unter Pb u. C.] Aethyljodid ersetzt beim Erhitzen mit A. im zugeschm. Rohr das meiste Cl durch J, R. BRIX (*Ann.* 225, (1884) 161), auch bei Abwesenheit von Alkohol. B. KÖHNLEIN (*Ann.* 225, (1884) 174).

ε) *Zusammensetzung:*

		SCACCHI.	RAMMELSBERG.	J. DAVY.	DÖBEREINER.	BERZELIUS.	CROSS u. SUGIURA.
Pb	74.46	73.98	75.14	74.22	75.76	74.49	74.95
2Cl	25 54	25.33	26.09	25.78	24.24	25.51	25.63
$PbCl_2$	100.00	99.31	101.23	100.00	100.00	100.00	100.58

Nach (4) bei Rotglut. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 408). — Cotunnit. SCACCHI (*Atti dei Linc.*, Okt. 1872), bei RAMMELSBERG; D. 5.83. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, *2. Aufl.*, *Leipzig* 1875, II, 198). — Ueber die Analysen von MARIGNAC, DUMAS sowie BAXTER u. WILSON s. At.-Gew. [S. 58]. — Bei 205° nicht vollständig zu entwässern. DUMAS. Das gewöhnliche enthält merkliche Mengen Oxychlorid, die beim Schm. in trocknem HCl verschwinden. BAXTER u. GROVER (1052). — Käufliches kann etwas $NaC_2H_3O_2$ enthalten. Es zers. dann H_2O_2 heftig. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 242, Fußnote).

b) *Kolloides Bleichlorid.* — Aus den Lsgg. organischer Bleisalze durch Chloride bei bestimmten Konzz. Gießt man z. B. gleiche Vol. der Lsgg. von 1 Mol. (379 g) $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ und 2 Mol. (117 g) NaCl in je 1 l ohne Rühren bei gewöhnlicher Temp. zusammen, so entsteht bald ein schleimiger fadenziehender Nd., der allerdings von eingebettetem krist. $PbCl_2$ nicht befreit werden kann. Er geht trübe durchs Filter; verwandelt sich erst in einigen Tagen, umso später je niedriger die Temp. ist, allmählich, sehr bald beim Waschen mit W. in kristalloides $PbCl_2$, dessen Eigenschaften er sonst teilt. Je verd. die Lsgg. sind, umso mehr kristallinisches $PbCl_2$ entsteht. Für die B. des kolloiden ist es gleichgültig, welche Lsg. zur andern gegossen wird und welche im Ueberschuß ist. NaCl kann durch KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$ oder $CaCl_2$, nicht durch HCl, das $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch Bleiessig, Bleipropionat, -laktat und -formiat ersetzt werden, wenn auch bei letzterem das Gelatinieren schwierig erfolgt. $Pb(NO_3)_2$, $Pb(ClO_3)_2$ und $Pb(ClO_4)_2$ liefern nur Kristallmehl. A. VAN DE VELDE (*Chem. Ztg.* 17, (1893) 1908).

C. *Bleitrichlorid.* $PbCl_3$ (?). — In der gelben Lsg., die aus Pb_3O_4 durch konz. HCl entsteht, hat man vielleicht diese Verb. anzunehmen, weil die Mn-Rkk. nicht eintritt. Vielleicht findet aber auch Wechselzers. nach $2PbCl_4 + Mn_2Cl_4 \rightleftharpoons 2PbCl_3 + 2MnCl_4$ statt. L. L. DE KONINCK (*Bull. Assoc. Belge* 16, 94; *C.-B.* 1902, II, 14).

D. $PbCl_4$. *Blei(4)-chlorid, Bleitetrachlorid, Plumbichlorid.* — Wurde meist in HCl-Lsg. [s. unter E, b)] dargestellt. — S. a. SOBRERO u. SELMI sowie NICKLÈS bei $PbCl_2$ [S. 338] und Pb,Ca. — Man trägt $(NH_4)_2PbCl_6$ in kleinen Anteilen in etwa die dreißigfache Menge mit Eis gekühlter konz. H_2SO_4 ein, wobei sich unter kräftiger Rk. HCl entwickelt, ein eigentümlicher, an HClO erinnernder Geruch auftritt und (wohl durch Cl, das bei der Zers. der Verb. entsteht) KJ-Stärkekleister gebläut wird, trennt die gelbe ölige Fl. von der milchigen Aufschwemmung von $(NH_4)_2SO_4$ in H_2SO_4 und schüttelt wiederholt mit H_2SO_4. H. FRIEDRICH (*Ber.* 26, (1893) 1434; *Monatsh.* 14, (1893) 512). Aehnlich aus Rb_2PbCl_6. H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Ann.* 294, (1897) 74). Man leitet bei etwa 4° Cl durch die Aufschwemmung von 1 T. $PbCl_2$ in 20 T. konz. HCl, bis fast sämtliches $PbCl_2$ in Lsg. gegangen ist (etwa 20 Stdn.), fügt die Lsg. von 2 T. NH_4Cl in 10 T. W. zu, filtriert das $(NH_4)_2PbCl_6$ ab, wäscht mit abs. A. und Ae., zers. in einem Scheidetrichter mit rauchender H_2SO_4, D. 1.879, und wäscht die gelben öligen Tropfen mehrere Male mit rauchender H_2SO_4 durch Dekantieren. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 817). — Gelbe, klare, schwere, doch bewegliche, stark lichtbrechende Fl., nicht unähnlich $SbCl_5$, die an feuchter Luft (wie $SnCl_4$, aber schwächer) raucht, wobei ein an HClO erinnernder Geruch auftritt und im Munde ein süßlicher

Geschmack erzeugt wird. — D⁰. 3.183 (Mittel aus 2 Bestt.) — Gefriert in einer Kältemischung zu einer gelblichen, durchscheinenden kristallinischen M. vom ungefähren Schmp. —15°. — Unter konz. H_2SO_4 meist längere Zeit aufzubewahren, FRIEDRICH, in etwa 12 Std. zers., MATTHEWS (818); manchmal, wie immer an der Luft, unter Trübung schnell in $PbCl_2$ und Cl_2 zers. (gef. 20.616 % Gew.-Verlust, ber. für 2 At. Cl 20.305). Läßt sich unter H_2SO_4 ohne wesentliche Zers. erwärmen. Wird dabei in einer Retorte trocknes Cl durchgeleitet, so gehen unter wallender Bewegung der Fl. in eine gekühlte Vorlage einige Tropfen der unzers. Verb. über. Erreicht die Temp. 105°, so findet, wie beim Erhitzen ohne H_2SO_4, explosionsartiger Zerfall statt. $PbCl_2$ entweicht zum Teil in schweren weißen Dämpfen; $PbSO_4$ scheidet sich teilweise als Rauch im Retortenhals ab. — W. in kleiner Menge scheint (wie bei $SnCl_4$) in der Kälte Hydrate zu bilden (durch einen Tropfen k. W. entsteht bei Eisküblung ein kristallinischer gelber Körper, der sich beim Aufhören der Eiskühlung unter knackendem Geräusch zers., und der sich in mehr k. W. klar löst); viel W. zers. zu PbO_2 und HCl. So wirkt auch wss. NaOH sofort. — Viele Säuren lösen zu gelben Fll., die sich in der Wärme unter Cl-Entw. zers. Konz. H_2SO_4 wirkt nicht ein. L. in konz. HCl in jedem Verhältnis. Aus der Lsg. fällt NH_4Cl das Doppelsalz. Kleine Mengen k. HCl erzeugen einen kristallinischen Körper, vielleicht H_2PbCl_6. KJ bildet zunächst vielleicht PbJ_4, das dann in PbJ_2 und J_2 zerfällt. — K und Na schwimmen auf $PbCl_4$ und bedecken sich ohne sichtbare Rk. mit einer braunen Schicht (wohl PbO_2). Beim Erwärmen mit K erfolgt Explosion. Hg scheint in der Kälte nicht zu wirken. FRIEDRICH. — Te und TeO_2 werden in unreines $TeCl_4$ übergeführt. V. LENHER mit W. C. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 737). — Ueber eine annähernde Best. von Cs bei Ggw. aller Alkalimetalle mittels $PbCl_4$ s. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 341). — L. in Chloroform. Die Lsg. zers. sich in einigen Stunden, MATTHEWS (818), und verhält sich folgendermaßen: NH_3 und fette Amine liefern Doppelverbb., wobei das wirksame Cl fester gebunden wird, wohl durch innere Verkettung in der Verb. Aromatische Amine reagieren so nur mit verd. $PbCl_4$-Lsg., während konz. sie (Toluidin auch die verd. Lsg.) zers. zu blauen, purpurfarbenen und grünen Lsgg. sowie Harzen. MATTHEWS (820, 838, 839). NO_2, S_2Cl_2, die Dämpfe von Königswasser, PCl_3, PCl_5, Dicyan, Chlorcyan, Formo-, Aceto- und Benzonitril wirken nicht. (Unterschied von $TiCl_4$ und $SnCl_4$; entsprechend den Rkk. des $ZrCl_4$ und $ThCl_4$.) MATTHEWS (819). Amide der Essigsäure und Benzoesäure liefern keine Verb. MATTHEWS (837). Nach F. SELMI Reagens auf Alkaloide. H. SCHIFF (*Ber.* **8**, (1875) 1198.)

			FRIEDRICH.	
Pb	59.33	58.79	59.13	
Cl	40.67		40.63	40.22
$PbCl_4$	100.00			
wirks. Cl	20.33		20.25	

Gef. aus H_2PbCl_6 und K_2PbCl_6 40.60, 40.1, 40.74 % Cl (ber. 40.69). NIKOLJUKIN.

E. *Bleichlorid-Chlorwasserstoffe, Bleichlorwasserstoffsäuren.* a) H_2PbCl_4. *Blei(2)-Chlorwasserstoffsäure.* α) *Die Säure.* — Ist jedenfalls in Lsgg. von $PbCl_2$ in HCl (s. S. 336, 337) von einer bestimmten Konz. an vorhanden. — Allgemein sind Säuren $xPbCl_2$, $yHCl$, zH_2O anzunehmen, die selbst bei sehr tiefer Temp. nicht krist. A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 720); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 88).

β) *Salze dieser Säure und andere Doppelalkali-Chloride, -Bromide und -Jodide.* — K- und Cs-Salze aus den h. neutralen oder schwach sauren Lsgg. der Bestandteile bei großem Ueberschuß von Alkalihalogenid beim Erkalten. Pressen zwischen Papier und, wenn der Glanz bleibt, mehrstündiges Liegen an der Luft. Große Mengen freier HCl, HBr, HJ haben keinen

merklichen Einfluß. Wird bei starker Kristallabscheidung die Gleichmäßigkeit der M. zweifelhaft, so entfernt man den größern Teil der Ausbeute und krist. den Rest aus der Mutterlauge um. H. L. WELLS [Verss. mit G. F. CAMPBELL, P. T. WALDEN u. A. P. WHEELER] (*Am. J. sci* (*Sill.*) [3] 45, (1893) 121; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 198 [II]). — Die Cs-Salze zeigen allein den Typus 4Cs:1Pb, dagegen nicht 2:1, und sind sämtlich wasserfrei. Die wasserhaltigen Rb-Salze enthalten weniger H_2O oder verlieren es leichter als die K-Verbb. Bei den Verbb. vom Typus 1:1 nimmt der H_2O-Gehalt vom Chlorid zum Jodid zu, wie auch REMSEN (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 88) feststellte. Die Jodide zeigen nur diesen Typus. Die Salze vom Typus 1:2, die sich unter sehr verschiedenen Bedingungen leicht darst. lassen, sind sämtlich wasserfrei. Die Doppelchloride des Rb, K und NH_4 dieses Typus krist. in Prismen, das Doppelchlorid des Cs und sämtliche Doppelbromide in Platten. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 130). — Farblos, bis auf $CsPbCl_3$ (blaßgelb) und eine Abart von $CsPbBr_3$ (hellorange). W. zers. [sofort vollständig, I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 113)]. Die Mutterlaugen lösen die Cs-Verbb. weit weniger als die K-Verbb. WELLS (II).

b) $HPbCl_5$ *oder* H_2PbCl_6. *Blei(4)-Chlorwasserstoffsäure, Plumbi(chlorid)-chlorwasserstoffsäure, Chlorbleisäure, Wasserstoffplumbichlorid.* α) *Die Säure.* — Die Zus. wurde bisher zu H_2PbCl_6 angenommen [s. a. unter β)]. Sie ist (bei Einw. von Cl auf $PbCl_2$ in nicht zu konz. HCl) $HPbCl_5$, denn bei einem bestimmten Cl-Druck ist die im Gleichgewicht mit festem $PbCl_2$ stehende Menge der komplexen Säure proportional der ersten Potenz der Cl-Konz. Die Verd. hat wenig Einfluß; die Konz. der H-Ionen wirkt wohl nur auf die Ionisation der Verb. E. W. WESCOTT (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1349). — Ueber die Darst. s. a. unter dem NH_4-Salz. — 1. Durch allmähliches Zugeben von PbO_2 zu stark abgekühlter HCl entsteht eine gelbe Fl., die mit W. PbO_2, mit Metallen Metallchloride bildet, entfärbend wirkt und mit Oxalsäure Kohlendioxyd entwickelt. E. MILLON (*J. Pharm. Chim.* [3] 18, (1850) 299). Gefälltes PbO_2 löst sich in k. HCl ohne Cl-Entw. O. SEIDEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 205). Die gelbe stark nach Cl riechende Lsg. von PbO_2 (oder Pb_3O_4) in mäßig starker HCl enthält 1 At. Pb auf 4 At. Cl. Pb_3O_4 zerfällt zunächst in PbO_2 und $PbCl_2$. W. W. FISHER (*J. Chem. Soc.* 35, 282; *J. B.* 1879, 279). Die Behauptung von FISHER, die Ggw. von Pb^{IV} sei dadurch erwiesen, daß aus der Lsg. von PbO_2 in HCl Natriumacetat das Pb quantitativ als PbO_2 fällt, entbehrt offenbar der Begründung. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 336). Man schüttelt PbO_2 mit rauchender HCl im geschlossenen Rohr einige Zeit, läßt 12 Std. stehen, gießt in einen durch Schnee gekühlten Zylinder und trennt nach einiger Zeit vom Ungelösten. J. NIKOLJUKIN (*J. russ. phys. Ges.* 17, (1885) 207; *Ber.* 18, (1885) *Ref.*, 370). Man setzt schwach verd. HCl zu überschüssigem PbO_2 bei 0° und filtriert durch Asbest. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 338). Man löst pastenförmiges PbO_2 in kleinen Anteilen unter Schütteln in überschüssiger (7 bis 8facher Menge) konz. HCl bei 0° und gießt von einer Spur $PbCl_2$ ab. A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 457; *C.-B.* 1903, II, 15). Man löst frisch gefälltes PbO_2,aq. in konz. HCl. J. STRACHAN (*Chem. N.* 98, (1908) 102). K. verd. HCl löst PbO_2 zu einer rosenfarbigen Fl., aus der Alkalihydroxyde PbO_2,aq. fällen, und die in der Leere über konz. KOH-Lsg. Kristalle von $PbCl_2$ und andere, wahrscheinlich von $PbCl_4$, liefert. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. Min.* [5] 4, (1853) 239). Kristalle von $PbCl_4$ entstehen nicht. NICKLÈS. — 2. Man leitet [s. a. S. 335 und 338] Cl in verd. HCl, die [frisch gefälltes, STRACHAN] $PbCl_2$ aufgeschwemmt enhält. Dabei scheidet sich stets PbO_2 ab. FISHER; A. DITTE (*Compt. rend.* 91, (1880) 765; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 241). 25 g $PbCl_2$ werden mit 250 g konz. HCl übergossen. A. FRÄNKEL (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* 13, (1903) 124). Gleich-

gewichtskonstante (Konzz. in Mol. auf 1000 g W.) K = [PbCl'₅]/Cl' = 0.055 + 0.070H. Bei molarer Konz. ist $PbCl_2$ (fest) + Cl_2 (gasf.) + Cl' = $PbCl_5$ — 6590 Joules. [S. a. unter PbO_2.] WESCOTT. Man gibt in eine Bierflasche mit „Patentverschluß" 200 ccm rauchende HCl und 25 g $PbCl_2$, stellt in Eis und NaCl, fügt fl. Cl zu, verschließt und läßt stehen (30 bis 40 Stdn.), bis sämtliches festes $PbCl_2$ verschwunden und eine gleichförmige gelbe, stark nach Cl riechende Fl. entstanden ist. Vor dem Oeffnen muß durch festes CO_2 und Ae. auf —30° abgekühlt werden, um ein Herausschleudern des Inhalts zu vermeiden. Aus der Lsg. konnte reines $PbCl_4$ nicht erhalten werden. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). — 3. Elektrolysiert man neutrale $PbCl_2$-Lsg. bei 0°, so entsteht $PbCl_4$, das bald hydrolysiert wird. F. FOERSTED (*Z. Elektrochem.* 3, 1896/97) 527). Elektrolyse von HCl, D. 1.18, unter 10° an zwei zickzackförmigen Bleistreifen als Anode, während Kathode eine Bleiplatte in HCl, D. 1.1 ist, und am Boden der Zelle eine Kohlenplatte als weitere Anode liegt, mit 0.6 bis 0.8 Amp./qdm an den Bleianoden, 4 Amp. an der Kohlenanode. 20 bis 25 Amp.-Stdn. auf 1 l Anodenfl. Stromausbeute 70 bis 80%. Die Bleianode liefert $PbCl_2$, das durch das an der Kohlenanode entwickelte Cl in $PbCl_4$ verwandelt wird. Zur Darst. größerer Mengen geeignet. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 512); K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 777). Beschreibung des Verf. auch bei E. MÜLLER (*Elektrochem. Praktikum, Dresden* 1913, 168) und M. WISSMÜLLER. Die B. des $PbCl_4$ ist rein chemisch. Depolarisation des $PbCl_2$ auf die Cl-Abscheidung findet nicht statt. Die Zers.-Spannung der mit $PbCl_2$ gesättigten HCl ist bei 0° 1.04, bei 21° 1.00 Volt an Kohlenelektroden. Außerdem ist ein vom $PbCl_2$ unabhängiger Knickpunkt bei 0.83 bzw. 0.87 Volt vorhanden, der einer intermediären Abscheidung von O oder einer Oxydation der Elektroden entspricht. R. KREMANN u. H. BREYMESSER (*Monatsh.* 38, (1917) 113). — 4. Man mischt 100 g Bleiacetat in 300 ccm k. W. mit 110 g frischem Chlorkalkpulver in einem starken Drucktopf aus verbleitem Gußeisen, gibt nach Erkalten 700 ccm konz. HCl zu, verschließt schnell und kühlt während der Rk. in fließendem W. Wird eine Glasflasche benutzt, so macht man das Gemenge von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Chlorkalk in einem Mörser mit W. an und setzt es allmählich zur HCl unter jedesmaligem Schließen der Flasche und Schütteln. STRACHAN (103). — 5. Man kühlt $Pb(C_2H_3O_2)_4$, dessen feines Pulver mit konz. H_2SO_4 bedeckt ist, schnell in Eis und leitet trocknen HCl ein. Nach kurzer Zeit sammelt sich eine Fl.-Kugel von $PbCl_4$ am Boden des Rohrs. Der größere Teil geht in $PbSO_4$ über. Noch kleiner wird die Ausbeute, wenn man HCl über $Pb(C_2H_3O_2)_4$ leitet, das durch Eis gekühlt wird, und k. konz. HCl, die die Essigsäure löst, zufügt. [Ueber die Einw. von wss. HCl auf $Pb(C_2H_3O_2)_4$ s. bei diesem.] A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 219). — 6. Aus $Pb(SO_4)_2$ und HCl. Siehe S. 309.

Orangegelbe Fl. ELBS u. NÜBLING. Rötlich-gelbe klare Lsg. DITTE. Im verschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbar; gibt im offenen langsam und stetig Cl ab unter Ausscheidung von $PbCl_2$. ELBS u. NÜBLING. Dauerhafter, schneller und wirksamer Depolarisator. Zellen mit C in H_2PbCl_6 (mit $CaCl_2$ verunreinigt) zeigen, wenn die negative Polelektrode aus Zn (Fe) besteht, nach J. D. FULTON 1.41 (0.83) Volt mit verd. HCl als Erregerfl., 1.22 (0.73) mit $ZnCl_2$, 1.51 (0.95) mit NH_4Cl. Sonnenlicht und viele organische Stoffe zers. unter Abscheidung von krist. $PbCl_2$. STRACHAN. H_2SO_4 erzeugt bei langem Stehen im zugeschm. Rohr keinen Nd. SEIDEL. — Wenig W. zers. schnell, viel ($^1/_2$ l auf 1 g der Lsg. der Verb.) liefert eine rotbraune Fl. NIKOLJUKIN. W., Alkalihydroxyde, -borate, -carbonate und -acetate, sowie die Hydroxyde des Mg, Zn, Pb, Hg scheiden PbO_2 ab. FISHER. Hydrolyse zu PbO_2 tritt auch in HCl mit weniger als 100 Millimolen HCl in 1000 g W. ein. WESCOTT (1346). Die Entw. von Cl unter Abscheidung von $PbCl_2$ erfolgt bei Ggw. von HCl in gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen

stürmisch. NIKOLJUKIN. — Die Lsgg. von NH_4Cl, Pyridin oder Chinolin in verd. HCl fällen die Doppelsalze als gelbe kristallinische Ndd. ELBS; ELBS u. NÜBLING.

β) *Salze.* $Me_2{}^IPbCl_6$ und $[R.NH_3]_2PbCl_6$. — Die festen leiten sich von der Säure H_2PbCl_6, nicht von H_2PbCl_5, ab, weil nach dem Massenwirkungsgesetz die erstere in beträchtlicher Menge in ziemlich stark konz. HCl entsteht. WESCOTT (1345). Wasserfrei. WISSMÜLLER (15). — Von NH_4Cl abgesehen, liefern verschiedene andere anorganische Chloride keine unl. Doppelsalze. Dagegen bestehen solche mit organischen Basen. CLASSEN u. ZAHORSKI (105). Es konnten die Salze des NH_4, K, Rb, Cs, nicht die des Na und Ca dargestellt werden. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, (1867) 323) folgert aus der Zus. $16CaCl_2,PbCl_4$ einer mit $PbCl_2$ und Cl gesättigten konz. $CaCl_2$-Lsg. nicht das Bestehen eines solchen Doppelsalzes. WELLS (335). Die Alkalisalze scheiden sich sofort, nur das K-Salz etwas langsamer, beim Vermischen der mäßig konz. Lsgg. von überschüssigem H_2PbCl_6 und $MeCl_m$ ab. Bei den andern muß, damit bei längerm Stehen sich nicht $PbCl_2$ bildet, $MeCl_m$ in höchster Konz. benutzt und zuweilen noch Cl über oder in das konz. Rk.-Gemisch bei gewöhnlicher Temp. oder unter Abkühlen geleitet werden. Die Abscheidungen werden schnell mit Cl-haltiger gekühlter HCl gewaschen und schnell auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Umkristallisieren ist nicht angängig. M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* **1916**, 14). [Die Arbeit wurde 1913 ausgeführt.] — Die Kristalle sind meist äußerst klein oder dicht verwachsen; reguläre oder rhombische Formen herrschen vor. WISSMÜLLER (16). Die Alkalisalze bilden gelbe luftbeständige Oktaeder. WELLS. — Einige Salze (wie des NH_4, Pyridins und Chinolins) sind sehr beständig, andere (wie das K-Salz) viel weniger. ELBS u. NÜBLING. Die Salze der aliphatischen NH_4-Verbb. zers. sich an der Luft schnell unter Entw. von Cl und Weißwerden. WISSMÜLLER (16). Beim Erhitzen wird die zitronengelbe Farbe orangegelb und stellt sich beim Abkühlen wieder ein. ELBS u. NÜBLING. — W. zers., zunächst wahrscheinlich zu PbO_2, HCl und Alkalichlorid, worauf aus PbO_2 und HCl Chlor entw. und $PbCl_2$ gebildet wird. Bei Ggw. von wenig W. hört die Zers. allmählich auf. Das Cs-Salz wird langsamer zers. als die übrigen Verbb. WELLS (337). Zwl. in wenig W. Die gelben Lsgg. zers. sich, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zu HClO, Cl und $PbCl_2$. Viel W. liefert eine tief braune Lsg., die offenbar PbO_2, aq. enthält und langsam PbO_2 abscheidet. ELBS u. NÜBLING. Eine Ausnahme macht K_2PbCl_6, das nur frisch bereitet eine solche Hydrolyse zeigt. WISSMÜLLER (17). — Verd. Alkalihydroxydlsgg. scheiden sofort PbO_2 ab. Alkalichloridlsgg. und verd. Säuren zers. langsam in Cl und $PbCl_2$. ELBS u. NÜBLING. Ueberschüssige sd. HCl zers., am langsamsten die Cs-Verb., namentlich in Lsgg. mit viel CsCl. Bei Ggw. von freiem Cl ist das Cs-Salz fast völlig unl. in HCl und in konz. CsCl-Lsg. (das Rb-Salz bedeutend löslicher), sodaß es annähernd von K, Li und Na getrennt werden kann. WELLS (337). Auf KJ wirken nur 2 At. Chlor. Die Lsg. von $PbCl_4$ in $CaCl_2$ scheidet beim Verdunsten $PbCl_2$ in Pyramiden (die in HCl in rhombischen Blättchen) ab. CLASSEN u. ZAHORSKI (101, 110).

II. Blei, Chlor und Sauerstoff. A. *Bleioxychloride.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — *Natürlich* finden sich Matlockit ($PbO,PbCl_2$), Mendipit ($2PbO,PbCl_2$), Rafaëlit oder Paralaurionit ($PbO,PbCl_2$), der davon in der Zus. abweichende Daviesit [s. a. weiter unten], Petterdit, Lorettoit ($6PbO,PbCl_2$), ein Mineral in Las Coronas, Argentinien (etwa $7PbO,PbCl_2$); als *Neubildungen* (neben Anglesit ($PbSO_4$), den Carbonaten Cerussit und Hydrocerussit, dem Chlorcarbonat Phosgenit und dem Chlorarsenat Georgindesit) ent-

standen in den Bleischlacken von Laurion [und zwar in den bleireichen im Süden aus der Bai von Vryssakia, die bis 15 % Pb, teils als Metall, teils als nicht reduzierten und nach dem Schm. wieder auskrist. Bleiglanz enthalten, A. Lacroix u. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 80)] durch Einw. des Meerwassers, R. Köchlin (*Ann. Hofmus.* **2**, (1887) 185; *N. Jahrb. Miner.* **1889**, I, 387), [unter beschränktem CO_2-Zutritt, A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 194)] auf teils rohe, teils geröstete Erze in ihnen neben Matlockit, der auch im eisernen Hut vorkommt, die für das V. (außer Georgiadesit) charakteristischen Mineralien Penfieldit ($PbO,2PbCl_2$), Fiedlerit ($PbO,2PbCl_2,H_2O$), Laurionit ($PbO,PbCl_2,H_2O$) und Paralaurionit. A. Lacroix (*Compt. rend.* **123**, (1896) 955); Lacroix u. de Schulten. Kupellationsrückstände von Laurion sind ebenfalls reich an den krist. Neubildungen. Penfieldit ist immer begleitet von Fiedlerit. Dieser füllt oft allein gewisse Drusen, selbst auf Blöcken, die im allgemeinen reich an Laurionit sind. Letzterer wird immer begleitet von dem wahrscheinlich später gebildeten Paralaurionat sowie von dem jüngern Phosgenit und Cerussit, seltener vom Anglesit und Georgiadesit. Lacroix u. de Schulten (81). Matlockit findet sich auch in den Bleiröhren der römischen Thermen in Bourbonne-les-Bains, während Penfieldit, Fiedlerit und Laurionit jedenfalls gebildet worden waren, durch die verd. Sole aber wieder fortgeführt worden sind. Lacroix.

In den *Schmelzen* von PbO und $PbCl_2$ (bis 700° und 88 % PbO im Pt-Tiegel) finden sich nach den Abkühlungskurven und der mkr. Unters. der Dünnschliffe nur die Verbb. $PbO.PbCl_2$; $2PbO,PbCl_2$; $4PbO,PbCl_2$. Sie sind vielleicht als reine Valenzverbb. aufzufassen. Die beiden letztern Verbb. entsprechen je einem Höchstpunkt in dem dritten und vierten Ast der aus fünf Aesten bestehenden Schmelzkurve; die erste Verb. dem Schnittpunkt (C) zweier Aeste bei 524°, in den eine eutektische Linie mündet, und dem ein nonvariantes Gleichgewicht entspricht. Drei andere Schnittpunkte sind eutektische Punkte. Die Dauer der eutektischen Kristallisation zeigt keine lineare Abnahme bis Null, wahrscheinlich infolge Neigung zur Unterkühlung. Dieser Grund und die mäßige Wärmeleitung veranlassen wohl auch die teilweisen großen Unterschiede (bis 20°) im Beginn der eutektischen Kristallisation. Der Schmp. des $PbCl_2$ (A) sinkt durch PbO zunächst bis zu dem etwa der sonst angenommenen Verb. $PbO,3PbCl_2$ entsprechenden eutektischen Punkte (B) bei etwa 19 % PbO und 438° und steigt dann in vier Absätzen, zunächst bis zum Punkte C mit etwa 45 % PbO. In einer Schmelze mit 40 % PbO läßt sich gerade noch ein Haltepunkt beobachten. Die Schmelzen bis 45 % PbO scheiden $PbO,PbCl_2$ in dünnen Nadeln aus und sind nach dem Erkalten gelblichbraun, als Pulver weiß mit graubraunem Stich. Bei 524° (bei 615° schm. die ganze M.) zerfällt $PbO,PbCl_2$ in eine Schmelze mit 36 % PbO und die Verb. $2PbO,PbCl_2$. Diese entspricht dem flachen Maximum D des Astes CDE bei 62 % PbO (ber. 61.6) und 693°. Sie bildet lange, ähnlich wie die vorige Verb. gefärbte Nadeln. Ihr Dünnschliff ist in der Durchsicht farblos und unterscheidet sich dadurch von dem gelben der blättrigen Verb. $4PbO,PbCl_2$, die dem flachen Maximum F auf dem Aste EFG (68 bis 78 % PbO) bei 76 % PbO (ber. 76.24) und 711° entspricht, und dem tiefbraunen von PbO. Gelb im Dünnschliff sind auch die Mischkristalle von $4PbO,PbCl_2$ mit $2PbO,PbCl_2$ (auf DE und EF) und mit PbO (auf FG). R. Ruer (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 365). — Aus PbO und NH_4Cl entsteht schon bei niedriger Temp., aus PbO_2 und Cl bei 450° Oxychlorid. [Siehe S. 196, 122.] — Auch aus PbS bildet sich beim Erhitzen mit NaCl und andern Chloriden neben $PbCl_2$ Oxychlorid. [Alte Tatsache; s. a. F. E. Elmore (*Engl. P.* 151698, 23. 6. 1919; *C.-B.* **1921**, II, 171).]

Aus *wäßrigen Lsgg.* läßt sich (beim Schütteln von $Pb(OH)_2$ mit $PbCl_2$ bei 18°) ein noch schwächer basisches Salz als $PbO,PbCl_2$ wohl nicht erhalten. M. Pleissner (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **26**, (1907) 440). PbO bildet in KCl-Lsg. ein wl. Bleioxychlorid. Die Kristallform des KCl wird durch das PbO nicht merklich beeinflußt. J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 309). Ein Bleioxychlorid entsteht durch langsame elektrolytische Wrkg. in mkr. Kristallen. Becquerel (*Compt. rend.* **34**, (1852) 29). — $Ba(OH)_2$ fällt aus k. $PbCl_2$-Lsg. ein gelbes Blei-

oxychlorid. PLEISSNER (397). — Die Bildungswärme der Verbb. aus festem PbO und $PbCl_2$ steigt um etwa 1 Cal. auf 1 Mol. PbO-Zunahme der Basizität. ANDRÉ (III, 123). — Die Schmelzen greifen Glas sehr stark, Porzellan weniger, Pt erst (viel) über 700° an, wobei etwas Pb vom Pt aufgenommen wird. RUER (367). — Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr zers. nur die aus PbO und NH_4Cl erhaltenen NH_4-Pb-Chloride [s. bei diesen] zu Bleioxychloriden. ANDRÉ (III, 111).

Daviesit bildet auf der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama, farblose, glas- bis diamantglänzende rhombische Kriställchen (a : b : c = 1.2594 : 1 : 0.6018). Seine Zus. ist nicht die des Matlockits, Laurionits, Mendipits oder Fiedlerits. L. FLETCHER (*Miner. Mag.* 8, (1889) 171; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 38, (1889) 250). — *Petterdit* bildet auf Pyrit enthaltendem Quarz der Britannia-Grube, Zechan (Tasmanien), weiße oder graue dünne hexagonale Tafeln, D. 7.16, Härte 1.5 bis 2, spröde, mit schwachem Wachsglanz, auf den Flächen stärker, undurchsichtig. Gef. von O. E. WHITE 76.04 % PbO, 20 Cl; außerdem 2.10 P_2O_5, 2.60 As_2O_5, 0.50 Sb_2O_5, Summe 99.44. W. H. TWELVETREES (*Papers a. Proc. R. Soc. Tasmania* 1900/1, 51; *Z. Kryst.* 42, (1907) 392).

b) $PbO,3PbCl_2$ [?]. — Glühen von 4 T. $PbCl_2$ mit 1 T. PbO liefert ein geschm. blättriges perlgraues Gemisch, das beim Zerreiben mit W. zu einer voluminösen M. aufschwillt. VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, (1800) 51). Siehe RUER (366) unter a).

c) $PbO,2PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Natürlich als *Penfieldit* auf den Schlackenhalden von Laurion. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 44, (1892) 260). — 2. Aus $Pb(ClO_3)_2$ [s. S. 356] durch längeres Erhitzen, WÄCHTER; schnelles und fortgesetztes (bis PbO_2 zers. ist) auf 225°. SODEAU. — Penfieldit bildet hexagonale Prismen (bis 3 mm; auch haarförmig), GENTH; stark nach der senkrechten Achse verlängert, optisch einachsig und positiv, mit viel schwächerer Doppelbrechung als die andern Oxychloride. LACROIX u. DE SCHULTEN (83). — Nach (2) gelb. WÄCHTER. — Gef. 78.25 % Pb, 18.55 Cl, in undurchsichtig gewordenen Kristallen 17.94 (ber. 79.73, 18.21). GENTH. Aus dem $Pb(ClO_3)_2$ werden 32.9 % des Cl frei. SODEAU. — Eine Zus. zwischen c) und d) hat ein von A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou, Paris* 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 631) angegebenes dem Matlockit ähnliches Mineral aus Challacollo (Provinz Tarapacá) (34.63 % PbO, 65.37 $PbCl_2$).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* Bzw. $PbCl_2,2Pb(OH)Cl$. — Natürlich als *Fiedlerit* Neubildung in den Bleischlacken von Laurion, G. VOM RATH (*Ber. Niederrhein. Ges.* 1887, 102, 149; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 388; *Z. Kryst.* 17, (1890) 105); an denselben Stellen wie Penfieldit, aber nicht neben Laurionit. LACROIX u. DE SCHULTEN (85). [VOM RATH nahm fälschlich $PbCl_2$ an.] — Monoklin mit rhombischem Habitus (a : b : c = 0.81918 : 1 : 0.89152, β = 102°40′), rektanguläre zugeschärfte Tafeln. VOM RATH. Spaltet sehr leicht nach h[1]. Nach dieser Abplattungsfläche auch Zwillinge, die einigen des Titanits ähneln. Die nicht verzwillingten parallel p abgeflacht und sehr stark verlängert nach ph[1]. Härte etwas über 3; D. 5.88. Verknistert beim Erhitzen im engen Rohr, wird bei 150° wasserfrei und undurchsichtig, schm. dann unter Sublimieren von $PbCl_2$ und erstarrt zu einer mit Tafeln bedeckten M. K. W. greift ziemlich leicht an; die Kristalle werden schon nach einstündiger Einw. undurchsichtig. L. in k. HNO_3. LACROIX u. DE SCHULTEN. Nach BETTENDORFF schwieriger als d, β). VOM RATH. — Gef. 29.02 % PbO, 51.01 Pb an Cl gebunden, 17.48 Cl, 2.33 H_2O, Summe 99.84 (ber. 27.99, 51.95, 17.50, 2.26). A. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* 140, (1905) 315); LACROIX u. DE SCHULTEN (184).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man gießt die Mutterlauge von $(NH_4)_6,PbCl_8,H_2O$ in überschüssiges W., wobei sich Pb(OH)Cl bildet, und erhitzt 5 Stdn. im zugeschm. Rohr auf 200°. — Glänzende feine kleine Nadeln. L. in sd. NaOH unter anfänglicher Gelbfärbung. — Gef. 76.17 % Pb, 17.11 Cl (ber. 76.19, 17.42). ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, (1883) 1502 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 16 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 110 [III]).

d) $PbO,PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Konstitution vielleicht Cl.Pb.O.Pb.Cl. Ruer. — Natürlich als *Matlockit* auf Bleiglanz mit $PbCO_3$ und $CaFl_2$ zu Cromford bei Matlock in Derbyshire (England). Auf Holzkohle in den Bleischlacken von Laurion mit Laurionit, Fiedlerit und Georgiadesit, auch vergesellschaftet mit Anglesit. Lacroix u. De Schulten (85). — 1. Glühen von $PbCl_2$ an der Luft, bis es keine Dämpfe mehr ausstößt. Döbereiner (*Schw.* 17, (1816) 255). — 2. Aus den Schmelzen von $PbCl_2$ mit 19 bis 45 % PbO. [Vgl. unter a).] Ruer (374, 377, 382). — 3. Schmelzen gleicher Mol. $PbCl_2$ und $PbCO_3$, wobei das CO_2 entweicht. Die Schmelze ist dunkelgelb und wird beim Erkalten zunächst zitronengelb, dann perlfarbig und kristallinisch. Döbereiner. — 4. Fällen von $PbCl_2$-Lsg. mit der ber. Menge KOH, Waschen mit k. W. und Trocknen bei 100°. G. André (*Compt. rend.* 97, (1883) 1302 [Ia]; III, 110). — 5. Man mischt $PbCl_2$ (oder ein Gemenge von $PbSO_4$ und NaCl) mit der Hälfte der äq. Menge MgO und fügt allmählich W. zu. Gasselin (*Franz. P.* 255 903; *Mon. scient.* [4] 11, 6; *J. B.* 1897, 923). — 6. Aus einer Mischung von gepulvertem kristallinischen $PbCl_2$ und ziemlich konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wird in einigen Tagen Essigsäure frei, und es bildet sich unter Aufnahme von PbO ein weißes Pulver, das nach dem Waschen und Trocknen bei stärkerem Erhitzen 2 bis 2.5 % H_2O entläßt und zu einer dunkelgelben, weiße Nebel ausstoßenden Fl. schm., die zu einer fast weißen M. erstarrt. Brandes (*Ann.* 10, (1834) 273). — 7. Man sättigt h. NH_4Cl-Lsg. (1:2) mit PbO, digeriert noch einige Zeit, gießt in viel k. W., wäscht den sich sofort bildenden und schnell absetzenden Nd. mit W. unter Dekantieren und trocknet auf Papier, dann bei 100°. André (III, 109). — 8. Vermutlich durch Schm. von $3PbO,PbCl_2,H_2O$ [S. 352] bei Rotglut. Voigt. — 9. Aus PbClJ und NO_2 bei der Sublimationstemp. des Jods. V. Thomas (*Compt. rend.* 126, (1898) 1352; *Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 493).

Matlockit bildet dünne Tafeln, Grey (*Phil. Mag.* [4] 2, (1851) 120), tetragonal, Miller (*J. B.* 1851, 821), Kenngott (*Miner. Notizen*, 11); rhombische, pseudotetragonale kleine Lamellen, gewöhnlich verfilzt. Lacroix u. De Schulten (85). Perlgrau. K. Treis (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 770). Gelblichgrün, durchscheinend bis durchsichtig, diamantglänzend. Grey. Zuweilen (neben Anglesit) farblose und durchsichtige sehr dünne einachsige Tafeln. Lacroix u. De Schulten (86). D. 7.21. Härte 2.5 bis 3. Grey. — Nach (2) gelblichbraune dünne Nadeln, Ruer (382); nach (3) perlfarbig, kristallinisch, Döbereiner; nach (6) fast weiß, Brandes, nach (4) und (7) weißer Nd. André. — Bildungswärme aus wasserfreiem PbO und $PbCl_2$ +3.26 Cal. aus der Lösungswärme der Verb. nach (4) in mit $PbCl_2$ gesättigter HCl bei etwa 10° +9.04 Cal. André (Ia, 1302; III, 115). Schm. bei 524° unter Zers. Ruer.

			Smith.	Rammelsberg.	Brandes.
PbO	223	44.51	44.30	46.42	44.45
$PbCl_2$	278	55.49	55 18	52.45	55.36
(H_2O			0.07)		
$PbO,PbCl_2$	501	100.00	99.55	98.87	99.81

Die Zahlen von Smith (bei Grey) und von Rammelsberg (*Pogg.* 85, (1852) 141) beziehen sich auf natürliches. — Nach (7) gef. 82.16 u. 82.15 % Pb, 13.99 Cl (ber. 82.63, 14.17). André. — Nach (9) gef. 14.14 % Cl (ber. 14.23). Thomas.

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. Pb(OH)Cl. — S. a. unter a), d, γ) und δ). — Natürlich als *Laurionit* in den Schlacken von Laurion, als *Paralaurionit* ebenda und als *Rafaëlit* in Chile. — 1. Man schüttelt in fein zerriebenem und geschlämmtem Zustand a) 5, b) 10 g $PbCl_2$ und 4 g $3PbO,H_2O$ (1 : 1/8 bzw. 1/6 Mol.) mit 500 ccm W. 4 bis 5 Tage bei 18°, dann den Bodenkörper mit je 400 ccm zeitweise erneuertem W. weiter, bis der Pb-Gehalt der Lsg. sehr klein geworden ist, und trocknet über Natronkalk in der Leere. M. Pleissner (*Arb. Kais.*

Ges.-Amt 26, (1907) 438). — 2. Man erhitzt a) 7 g [grains im Original ist sicher ein Druckfehler] $PbCl_2$ mit 140 ccm NH_3 6 Stdn., b) [wie lange?] 5 g mit 145 ccm NH_3, die allmählich zugefügt werden, damit immer ausgesprochener Geruch nach NH_3 vorhanden ist, wäscht den Rückstand und trocknet ihn an der Luft. Ob diese Verb. oder f, γ) entsteht, scheint nur von der Stärke des NH_3 abhängig zu sein. J. Wood u. J. L. Borden (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1884) 218, 219). — 3. Man fällt die h. Lsg. von 1.2 kg $PbCl_2$ in 1 cbm W. durch das gleiche Vol. gesättigten Kalkwassers. Der Nd. ist glänzend weiß und deckt gut. Pattinson (*Chem. Gaz.* 1849, 366; *J. B.* 1849, 646). [Ueber die technische Darst. dieses *Pattinsonschen Bleiweißes* s. Br. Kerl (*Muspratts Chem.*, 4. Aufl., *Braunschweig* 1888, I, 1678).] — 4. Man fügt zu der sd. Lsg. von 1 kg $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 2.5 l W. die h. Lsg. von 50 g NaCl in 250 ccm W., filtriert schnell, erhitzt das Filtrat 12 bis 16 Stdn. im Wasserbade und wäscht den kristallinischen Nd. mit k. W., A. und Aether. Auch in der Kälte bei sehr langsamer Kristallisation. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 186). [Ueber ähnliche B. neben $Pb_2Cl_2CO_3$ und $PbCO_3$ s. bei letzterm.] — 5. Man kocht $(NH_4)_6PbCl_8,H_2O$ wiederholt (drei- bis viermal) mit viel W. und trocknet den Rückstand auf Papier. In die Lsg. geht $(NH_4)Pb_2Cl_5,3H_2O$. André (I; II, 15; III, 109). — 6. Man erhitzt gepulvertes $(NH_4)_6PbCl_8,H_2O$ oder eine andere aus NH_4Cl und PbO entstehende Doppelverb. mit viel W. 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 200°, läßt in 15 Stdn. langsam erkalten und trocknet auf Papier. André (I; II, 15; III, 110). — 7. Man sättigt k. gesättigte NH_4Cl-Lsg. mit $PbCl_2$ in der Siedhitze, setzt das gleiche Vol. derselben NH_4Cl-Lsg. und einen großen Ueberschuß an NH_4, in dem sich der zunächst entstehende Nd. wieder löst, zu, und läßt erkalten. H. L. Wells u. W. R. Johnston (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 25; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 125).

Nach (1) weißes voluminöses Pulver, Pleissner; (2, b) rahmgelb, Wood u. Borden; (4) farblose, durchsichtige, diamantglänzende rhombische Prismen, De Schulten (187); (5) weißes amorphes Pulver, (6) glänzende Nadeln, die sehr denen des Calciumoxychlorids gleichen, aber kürzer sind, André; nach (7) durchsichtige kleine Blätter. Wells u. Johnston. Die Verb. ist dimorph: I. *Laurionit* bildet farblose, klare, breit nadelförmige Kristalle, R. Köchlin (*Ann. Hofmus.* 2, (1887) 185; *Z. Kryst.* 17, (1890) 112); die bis 1 cm großen Kristalle lanzetten-, die kleinen tafelförmig, Lacroix u. De Schulten (82), langprismatisch oder nach (010) tafelig. G. Cesàro (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 1198; *Z. Kryst.* 42, (1907) 200). Als Laurionit und künstlich nach (4) rhombisch bipyramidal; 0.7366:1:0.8237. Prismen von m{110}, n{120} mit q{012}. Die natürlichen Kristalle sind noch flächenreicher. (110):(1̄10) = *72°45′; (120):(1̄20) = 68°20′; (012):(01̄2) = *44°46′. Deutlich spaltbar nach {100}. Negative Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Achsen ist b{010}, a-Achse 1. Mittellinie. Für Na-Licht (nach Smith) an natürlichen Kristallen $\alpha = 2.0767$; $\beta = 2.1161$; $\gamma = 2.1580$; $2V = 81°32'$. De Schulten (187). [S. a. G. vom Rath (*Ber. Niederrhein. Ges.* 1887, 102, 149; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 388; *Z. Kryst.* 17, (1890) 105); Köchlin.] Härte etwas über 2. Cesàro. II. *Paralaurionit* und *Rafaëlit.* Monoklin prismatisch; 2.7036:1:1.8019; $\beta = 117°13'$. Meist Täfelchen nach a{100}, am Rande c{001}, b{010}, m{110}, d{1̄01}, p{111}; häufig pseudorhombisch durch Zwillingsbildung nach a. (110):(1̄10) = 134°50′; (101̄):(100 = 76°48 ½′; (111):(100) = 58°28′; (111):(001) = 52°37 ½′. Spaltbar nach c{001}. Am Rafaëlit starker Pleochroismus: tief violett für Schwingungen in Richtung der Symmetrieachse, senkrecht dazu violettrot. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Für Na-Licht $\beta = 2.146$. G. F. H. Smith (*Miner. Mag.* 12, (1898) 109, 183; *Z. Kryst.* 32, (1900) 218, 282). Vgl. a. C. Hintze (*Handb. Miner., Leipzig* 1915, II, 2637). Kristallographisches über Rafaëlit von Mina San Rafaël, Sierra Gorda, Chile, bei A. Arzruni,

C. N. Thaddéeff u. A. Dannenberg (*Z. Kryst.* **31**, (1889) 229; **32**, (1900) 219). Rafaëlit unterscheidet sich nur durch seine violettrote Farbe vom Paralaurionit, Smith; stark pleochroitisch. Arzruni, Thaddéeff u. Dannenberg. — D.[15] des künstlichen Laurionits 6.241, De Schulten; des Paralaurionits 6.05. Smith. — Laurionit ist optisch von den begleitenden Mineralien dadurch zu unterscheiden, daß im konvergenten Licht durch die Zwillings-B. ein Achsenkreuz wie beim Pyroxen erscheint. [Winkelmessungen im Original.] Lacroix u. De Schulten (83). — Künstliches bleibt bis 100° unverändert; wird bei Dunkelrotglut wasserfrei und schm. dann. Die erstarrte Schmelze besteht aus verfilzten langen Prismen eines noch nicht untersuchten Oxychlorids. De Schulten. Nach (2, b) bis 200° unverändert [auch im H_2O-Gehalt?]. Wood u. Borden. Laurionit verliert das H_2O bei 142°, Bettendorff bei vom Rath, Paralaurionit bei 150°. Smith. Das nach (1) ist bei 250° [schon vorher?] wasserfrei. Pleissner. — Die bei 18° gesättigte Lsg. des nach (1) dargestellten enthält 99 mg Salz (79 mg oder 0.38 Millimol. Pb); spez. Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^6 = 68.2$. Pleissner (441). K. W. greift langsam an; sd. macht schnell trübe. De Schulten. — L. in sd. NaOH, die zunächst gelb färbt. André. — Rafaëlit ist swl. in HNO_3. Arzruni, Thaddéeff u. Dannenberg. CO_2 führt die Kristalle des künstlichen Laurionits bei Ggw. von W. in solche von $Pb_2Cl_2CO_3$ (Phosgenit) und zuletzt von $PbCO_3$ (Cerussit) über. De Schulten (194).

		Pleissner.				De Schulten.	André.		Wells u. Johnston.	Bettendorff.	Prior.
										Laurionit	Paralaurionit
nach		(1, a)		(1, b)		(4)	(6)		(7)		
Pb	79.77	79.9	79.8	79.5	79.8	79.86	79.09	79.23	79.17	79.38	78.1
O	3.09										
Cl	13.67					13.57	13.86		14.06	13.77	14.9
H_2O	3.47	3.5		3.5		3.34			4.05	3.68	3.4
Pb_2OCl_2,H_2O	100.00										

Bettendorff bei G. vom Rath; G. T. Prior bei Smith.

		Wood u. Borden.			
nach		(2, a)			(2, b)
Pb	82.56	81.14			81.26
O	3.31				
Cl	14.13	14.68	14.57	14.54	13.89
Pb_2OCl_2	100.00				
H_2O	3.46		3.33		

Gef. lufttrocken nach (2, a) 78.52% Pb, 14.20 u. 14.29 Cl; nach (2, b) 78.45 Pb, 13.41 Cl. Wood u. Borden.

γ) *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* — Bildung s. S. 195, oben.

δ) *Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O.* — [Mailhé gibt die Formel β); aber seine gef. und ber. Werte nähern sich δ) (ber. 75.82% Pb, 13.00 Cl). Peters.] — 1. Braunes $Cu_4O_3(OH)_2$ und — 2. blaues $Cu(OH)_2$ — gehen in k. konz. $PbCl_2$-Lsg. allmählich in diese Verb. über. — Weißes, schwach graues (durch eine Spur $Cu_4O_3(OH)_2$) Pulver aus hexagonalen oder rhombischen Blättern; nach (2) amorph. — Gef. nach (1) 75 u. 75.3% Pb, 13.8 u. 13.7 Cl (ber. 76.4, 13.1). A. Mailhé (*Compt. rend.* **134**, (1902) 233; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 178; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 379).

e) $2PbO,PbCl_2$. — 1. Natürlich als *Mendipit* in Churchhill an den Mendip Hills in Somersetshire und Grube Kunibert bei Brilon (Westfalen). — 2. Aus den etwa 62% PbO enthaltenden Schmelzen von $PbCl_2$ [s. unter a)]. Ruer (378, 382). — 3. Aus $PbO,PbCl_2$ bei 524° [s. unter a).] Ruer. — 4. Man setzt zu der Auf-

schwemmung von $PbCl_2$ in W. unter Rühren allmählich KOH, bis die Fl. gegen Lackmus alkal. wird und wäscht gut mit W. Das $PbCl_2$ wird zuerst schwach gelblich und nimmt dann an Vol. zu, bis die weiße M. die Fl. vollständig anfüllt. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1180; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 131). Man fällt $PbCl_2$-Lsg. mit der ber. Menge KOH, wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°. ANDRÉ (Iª, 1302; III, 110). — 5. Schütteln von $Pb(OH)_2$ mit so viel KCl-Lsg., daß die Fl. nicht zu stark alkal. wird. In geringem Maße tritt dies sofort ein. Das $Pb(OH)_2$ wird schwach gelb und vergrößert sein Vol. Zuletzt tritt ein Gleichgew. ein, das sich aus dem gegenseitigen von K_2O und KCl bei verschiedenen Tempp. nach der anfänglichen Zus. der Fl. graphisch ermitteln läßt. DITTE (1181 bzw. 132). — Mendipit krist. rhombisch, in individualisierten Massen und stengligen Aggregaten. Spaltbar nach $\infty P = 102°36'$ sehr vollkommen. Gelbweiß [gelbbraun, TREIS], diamantglänzend, durchscheinend. D. 7.077. Verknistert beim Erhitzen und erscheint nach dem Erkalten stärker gelb. Schm. sehr leicht. — Nach (2) gelblichbraune seidenglänzende Nadeln. Schm. bei 693° unzers. RUER. Nach (4) feine durchsichtige Nädelchen, strahlenförmig vereinigt, DITTE; amorpher Nd. ANDRÉ. — Wird am Licht langsam oberflächlich dunkelrotbraun. Fügt man zur Aufschwemmung in W. allmählich KOH, so löst es sich (etwa 110 g in 1 l bei 19°) zunächst unzers., wobei es etwas gelblich wird und stark aufschwillt, bis die Menge des KOH zur Ueberführung des sämtlichen Cl in KCl genügt, worauf unter Graufärbung Zers. zu PbO eintritt. DITTE. — Bildungswärme aus den wasserfreien Bestandteilen PbO und $PbCl_2$ +4.62 Cal., aus der Lösungswärme +19.98 Cal. der Verb. nach (4) in mit $PbCl_2$ gesättigter HCl. ANDRÉ (Iª, 1302; III, 115).

			BERZELIUS.	RHODIUS.	SCHNABEL.
2PbO	446	61.61	55.82	60.10	61.26
$PbCl_2$	278	38.39	34.63	39.06	38.74
$2PbO,PbCl_2$	724	100.00	100.00	99.16	100.00

Die Analysen beziehen sich auf Mendipit. — Von den Mendip Hills, Summe mit 7.55 % $PbCO_3$, 1.46 SiO_2, 0.54 H_2O. BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 272). — Von Kunibert. RHODIUS (*Ann.* 62, (1847) 373); SCHNABEL bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., *Leipz.* 1875, II, 199). — Für die Verb., die nach (4) und (5) erhalten wird, gibt DITTE 7.66 % Cl an. Dies würde auf f, α) [wahrscheinlich ist f, β)] deuten. PETERS. Auch STRÖMHOLM (435) ist geneigt, f, α) anzunehmen.

f) $3PbO,PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Zuweilen als *Turners Gelb* [s. unter k)] bezeichnet. — 1. Schm. von 1 Mol. $PbCl_2$ mit 3 Mol. PbO. DÖBEREINER. Liefert [vgl. unter a)] Mischkristalle von $2PbO,PbCl_2$ mit $4PbO,PbCl_2$. RUER. — 2. Erhitzen von ε), VAUQUELIN, DÖBEREINER; von γ). WOOD u. BORDEN. Ob das durch Erhitzen von γ) entstehende zitronengelbe Prod. noch eine Verb. ist, wurde nicht geprüft. PLEISSNER (437). — 3. Man fällt $PbCl_2$-Lsg. mit der ber. Menge KOH, wäscht mit k. W. und erhitzt auf 100°. ANDRÉ (Iª, 1302; III, 110). — Grüngelb. Blättriges Gefüge. Pulver blaugelb. DÖBEREINER. Nach (2) amorpher Nd. Aus seiner Lösungswärme +31.60 Cal. in mit $PbCl_2$ gesättigter HCl folgt die Bildungswärme aus den wasserfreien Bestandteilen PbO und $PbCl_2$ +5.30 Cal. ANDRÉ (Iª, 1302; III, 115).

		WOOD u. BORDEN.			
Pb	87.53				87.26
O	4.99				
Cl	7.48	8.70	7.56	7.89	7.28
$Pb_4O_3Cl_2$	100.00				

7.28 Cl in der Verb. nach 1, b) unter γ). WOOD u. BORDEN.

β) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — S. Darst. (4) und (5) von e) und die Bemerkung bei den Analysen. — Versetzen von $PbCl_2$ mit ziemlich starkem NH_3, bis die Lsg. an NH_3 etwa 0.61 n. gegen Cl 0.18 n. ist, z. B. nach und nach in einer

Woche. — Schwach lichtgelber ziemlich voluminöser Nd. aus kleinen Nadeln. Wird nach dem Erhitzen lebhafter gelb. — Gef. 86.35 % Pb, 7.49 Cl, 0.97 H_2O (ber. 86.61, 7.43, 0.94). D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 435).

γ) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $2PbO,Pb(OH)_2,PbCl_2$. — 1. Durch Erhitzen von $PbCl_2$, (a) 10, (b) 5 g, mit NH_3 (175 u. 65 ccm) auf dem Wasserbade, 12 Stdn. WOOD u. BORDEN. [Vgl. e, β).] — 2. Schütteln (5 Tage) von 2.5 g $PbCl_2$ (1 Mol.) und 6.2 g $Pb_3O_2(OH)_2$ (1 Mol.) in fein zerriebenem und geschlämmtem Zustande mit 500 ccm W. bei 18° und des Bodenkörpers mit W. entsprechend d, β). Der Nd. färbt sich sofort. Die Verb. wird bald frei von $Pb_3O_2(OH)_2$. Bei $^2/_3$ Mol. $Pb_3O_2(OH)_2$: 1 Mol. $PbCl_2$ entsteht ein durch Waschen mit W. nicht trennbares Gemenge mit d, β). PLEISSNER (436). — 3. Man trägt PbO in sd. konz. $MgCl_2$-Lsg. ein, kocht längere Zeit, setzt zum Filtrat k. W., wäscht den weißen amorphen Absatz mehrmals mit k. W. durch Dekantieren, bis das $MgCl_2$ entfernt ist und der Nd. einen Stich ins Grüne angenommen hat, wäscht auf dem Filter mit k. W. nach und trocknet bei 100°. A. VOIGT (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 695).

Gelber als e, β), erhitzt dunkler. WOOD u. BORDEN. Ockergelb. PLEISSNER. Lichtgelbgrünes, zartes, amorphes Pulver. Verliert das H_2O bei 130°, nimmt dafür O auf und wird kräftig kanariengelb, bei stärkerem Erhitzen im Tiegel über freier Flamme rotgelb, verblaßt wieder beim Erkalten (wahrscheinlich Aufnahme und Abgabe von O). Schm. bei beginnender Rotglut zu einer rötlichen sirupartigen Fl., die beim Erkalten einen dunkelgelben blättrig-kristallinischen Kuchen (vermutlich $PbO.PbCl_2$) von schmutzig gelbem, grünstichigem Pulver liefert. VOIGT. Bei 250° wasserfrei. PLEISSNER. — Fast unl. in k. W., zll. in heißem. VOIGT. Die bei 18° gesättigte wss. Lsg. enthält 25 mg Salz (21 mg oder 0.10 Millimol Pb) in 1 l und hat die spez. Leitfähigkeit 19.0×10^{-6}. PLEISSNER. Wl. in NH_3; sll. in Säuren, auch Essigsäure, zumal in der Wärme. VOIGT.

		PLEISSNER.			VOIGT.			
Pb	85.81	85.9	86.1		85.81	85.79	85.81	85.81
O	4.96							
Cl	7.36				7.37	7.30	7.38	7.37
H_2O	1.87			1.2	1.89	1.91	1.85	1.86
$Pb_4O_3Cl_2,H_2O$	100.00							

Gef. nach (1, a) 86.31 % Pb, 8.61, 7.48, 7.81 Cl; nach (1, b) 6.51 Cl. WOOD u. BORDEN. [Für die Ermittlung der Zus. rechnen sie auf die wasserfreie Verb. (s. die Zahlen unter α)) um.]

δ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man trocknet den durch NH_3 aus $PbCl_2$-Lsg. fallenden Nd. [s. Darst. (1) bei ε)] zwischen Papier. ANDRÉ (III, 108).

ε) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man zers. $PbCl_2$ durch Alkalihydroxyd, nach BERZELIUS $PbCl_2$-Lsg. durch NH_3. Der aus gesättigter $PbCl_2$-Lsg. durch NH_3 frisch gefällte Nd. läßt sich durch eintägiges Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf mehr als 250° nicht in Kristalle überführen. ANDRÉ (II, 18). — 2. Fällen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch NaCl-Lsg. BERZELIUS. — 3. Man zers. NaCl-Lsg. durch PbO. SCHEELE (1773). Auf 1 T. NaCl sind 7 T. (etwa 2 Mol.) fein gepulverte Bleiglätte nötig. Das mit W zu einem dünnen Brei angerührte Gemenge wird weiß und verdickt sich unter Aufquellen des PbO. Deshalb muß wiederholt W. zugesetzt und die M. durchgearbeitet werden. Nach 4 Tagen wird mit W. verdünnt und filtriert. Das Filtrat enthält kein NaCl mehr, sondern nur NaOH, in dem wenig $PbCl_2$ gelöst ist. VAUQUELIN (*Scher. J.* **4**, (1800) 51). Selbst bei der 10-fachen Menge PbO wird in 12 Tagen unter häufigem Schütteln das NaCl nur zur Hälfte zers. ANTHON (*Repert.* **77**, (1837) 105). Die Umsetzung ist fabrikmäßig zur Darst. von NaOH benutzt worden. Vgl. BACHET (*Franz. P.* 98983; *Wagners Jahresber.* **1869**, 182); CLAPHAM (*Chem. N.* **21**, (1870) 148); MORRISON (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 160); LUNGE (*Soda-Ind.*, 2. Aufl., III, 164). Die NaCl-Lsg. muß

stärker als $^1/_1$ n. sein. Die Rk. ist umkehrbar. Gleichgewichtskonstante bei 18° für 2 n. NaCl 0.7, für 5 n. 0.5. G. Austerweil (*Zur Kenntnis des Scheeleschen Aetznatronprozesses, Dissert., Polytechnikum Zürich*); E. Berl u. G. Austerweil (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 167). — Weiße lockere Masse. Vauquelin. Gelber kristallinischer Bodenkörper. [Bei welchem H_2O-Gehalt?] Berl u. Austerweil. Erhitzen treibt 7 % (ber. 7.07) H_2O aus und führt in α) über. Säuren lösen PbO und lassen $PbCl_2$ zurück. Fast unl. in W., wenig l. in wss. NaOH. Vauquelin. — Löslichkeit in W. bei 18° 0.059 Millimole, bei 48° 0.14, bei 74° 0.74. L. in NaCl weniger als PbS. — Gef. 66.86 % Pb, 5.70 Cl, also Pb : Cl = 2 : 1. Berl u. Austerweil.

g) $4PbO,PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Aus der Schmelze von $PbCl_2$ mit etwa 76 % PbO [s. unter a)]. — Gelbe glänzende Blätter. Schmp. 711°. Ruer (380, 383).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus PbO und NaCl-Lsg., wenn letztere schwächer als $^1/_1$ n. ist, in umkehrbarer Rk. Gleichgewichtskonstante bei 18° 1, bei 48° 0.75, bei 74° 0.6. — Rein weiß. Löslichkeit in W. bei 18° 0.0515 Millimole in 1 l, bei 48° 0.066, bei 74° 0.079. L. in NaCl-Lsg. weniger als PbS. 2 n. NaCl führt in f, ε) über. $Ca(OH)_2$ im Ueberschuß bildet, quantitativ in höherer Temp., PbO zurück. — Gef. lufttrocken (NaCl-haltig) 86.8 % Pb, 5.97 Cl, 3.5 H_2O (ber. 3.01). Berl u. Austerweil.

h) $5PbO,PbCl_2$ [?]. α) *Wasserfrei.* — Zusammenschm. von 1 Mol. $PbCl_2$ mit 5 Mol. PbO. Döbereiner. So entstehen gelbe Mischkristalle von g, α) mit PbO. Ruer. — Pomeranzengelb, Pulver hoch gelb. Döbereiner.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus $3PbO,H_2O$ und verd. sd. Alkalichloridlsg. J. Kersten (*D. R.-P.* 255688, 31. 10. 1911). [Siehe S. 201; vgl. i, β).]

i) $6PbO,PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Lorettoit* (von Loretto in Tennessee). — Honiggelbe, diamantglänzende blättrige oder grobfaserige M. von rein gelbem Strich, wahrscheinlich tetragonal. D. 7.6, Härte 3, spaltet sehr vollkommen nach der Basis, schm. leicht in der Kerzenflamme, optisch negativ ($\omega = 2.40$, $\varepsilon = 2.37$ für Li-Licht). Ll. in Säuren. — Gef. 93.98 Pb, 3.98 Cl (ber. 82.80 PbO, 17.20 $PbCl_2$). R. C. Wells u. E. S. Larsen (*J. Wash. Acad.* 6, (1916) 669).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Aus Bleihydroxydschlamm und 0.05 n. KCl-Lsg. ähnlich wie $6PbO,N_2O_5,H_2O$ [S. 269]. Der Schlamm schwillt allmählich zu einer voluminösen M. auf; die Lsg. nimmt die ber. Alkaleszenz an. — 2. Aus $3PbO,PbCl_2,{}^1/_2H_2O$ und 0.095 n. NaOH. Sehr große Zunahme des Vol. In der Lsg. war OH : Cl sicher < 1. — Weiße feine mkr. Nadeln. Mäßiges Erhitzen färbt unansehnlich graubraun, stärkeres gesättigt gelb, wahrscheinlich unter mol. Veränderung. Strömholm (434).

		Strömholm.	
		nach (1)	(2)
Pb	87.71	87.79	87.74
O	5.81		
Cl	4.30	4.28	4.08
H_2O	2.18	2.14	1.85
$Pb_7O_6Cl_2,2H_2O$	100.00		

k) $7PbO,PbCl_2$ [?]. — Ist ungefähr die Zus. von *Casseler Gelb, Veroneser Gelb, Mineralgelb, Turners Gelb.* — Schm. von 1 T. NH_4Cl mit etwa 10 T. Massicot, Mennige oder Bleiweiß. Ein Teil des NH_4Cl verdampft unzers. Ein Teil des Pb wird reduziert. — Gelbe blättrig-strahlig kristallinische M. Vgl. Kerl bei Muspratt (1680). — Ein *Mineral*

aus Las Coronas (Argentinien) enthält 83.30% PbO und 14.83 $PbCl_2$ neben 0.13 Al_2O_3, 0.19 Fe_2O_3, Spuren As_2O_3, 0.69 Sb_2O_3, 0.76 SiO_2 und Silikaten. CORTI (*Ann. Sociedad Quim. Argentina; Z. angew. Chem.* **32**, (1919) B., 384).

1) [*Ueberschüssiges Chlor* oder *Plumbioxyd enthaltende Verbindungen?*]. — Sind als einheitliche Körper nicht anzuerkennen. RUER (366).

α) Pb_8OCl_{16}. — Einw. von Cl im Gemisch mit Luft auf PbO bis zum ruhigen Schmelzen, Pulvern und Wiederholung. — Wenig grau gefärbte kristallinische Masse. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 407).

		CROSS u. SUGIURA.	
Pb	73.94	74.73	74.59
O	0.71		
Cl	25.35	24.54	24.73
Pb_8OCl_{12}	100.00		

PbO_2,15$PbCl_2$ würde erfordern 75.12% Pb, 0.73 O, 24.15 Cl. PETERS.

β) Pb_5OCl_9. [*Oder* PbO_2,9$PbCl_2$?]. — Wie α) aus Pb_3O_4. — Gef. 75.05% Pb, 23.80 Cl (ber. 75.52, 23.31). CROSS u. SUGIURA (408).

γ) Pb_4OCl_7. [*Oder* PbO_2,7$PbCl_2$?]. — Aus PbO_2 bei Rotglut durch reines Cl. Aus PbO entsteht $PbCl_2$. — Gef. 76.67% Pb, 21.93 Cl (ber. 75.84, 22.74). CROSS u. SUGIURA (408).

δ) $Pb_{12}O_4Cl_{21}$. — Einw. von Cl und Luft auf PbO_2. — Wie α). CROSS u. SUGIURA.

		CROSS u. SUGIURA.	
Pb	75.55	75.68	75.30
O	1.94		
Cl	22.51	22.45	22.86
$Pb_{12}O_4Cl_{21}$	100.00		

PbO_2,5$PbCl_2$ würde erfordern 76.24% Pb, 1.97 O, 21.79 Cl. PETERS.

B. *Bleiverbindungen der Chlorsauerstoffsäuren.* a) *Bleichlorit.* $Pb(ClO_2)_2$. α) *Allein.* — 1. Man fällt überschüssige $Ba(ClO_2)_2$-Lsg., die viel freie $HClO_2$ enthält, [$Ca(ClO_2)_2$ in fast neutraler Lsg., SCHIEL (*Ann.* **109**, (1859) 317)] durch $Pb(NO_3)_2$. Ueberschüssige $Pb(NO_3)_2$ würde den Nd teilweise lösen. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 327). — 2. Man setzt zu Chloritlsg., die frei von überschüssigem Alkali ist, $Pb(NO_3)_2$-Lsg. im Ueberschuß und nach dem Umrühren 6 Vol. 85grädigen A., läßt 1 Std. stehen, filtriert und trocknet in der Leere über H_2SO_4. G. LASÈGUE (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 884). — 3. Zuweilen aus $KClO_2$. SCHIEL. Das durch $Pb(NO_3)_2$ zu fällende $KClO_2$ wird durch $Ba(OH)_2$ von K_2CO_3 befreit. G. BRUNI u. G. LEVI (*Gazz. chim. ital.* 45, (1915) 161). — Schwefelgelbe Kristallschuppen, MILLON; besonders groß aus 50° bis 60° w. $Ca(ClO_2)_2$-Lsg. SCHIEL. Kristallinischer Nd. aus gelben stark glänzenden Blättchen. LASÈGUE. Nach (3) grünlichgelb. SCHIEL. — Zers. sich bei 100°, SCHIEL, BRUNI u. LEVI, langsam ohne Gew.-Verlust in $PbCl_2$ + $Pb(ClO_3)_2$, bei schnellem Erhitzen heftig in $PbCl_2$ und O, LASÈGUE; bei 126° unter Explosion. Entzündet S-Blumen beim Zusammenreiben. MILLON. Schon beim Liegen werden Gemenge mit S oder Sb_2S_5 durch das CO_2 der Luft unter Explosion zers. SCHIEL. Gemenge mit S, amorphem P, C oder Zucker explodieren durch Schlag sehr heftig. BRUNI u. LEVI. — H_2S schwärzt anfangs; die M. wird aber bald weiß durch B. von $PbSO_4$. MILLON. — L. in W. zu 0.07% bei 17°. LASÈGUE. Verd. H_2SO_4 (1:1) entwickelt ClO_2, besonders bei 40° bis 50° unter B. von 88.75% $PbSO_4$. MILLON. — Praktisch unl. in 80%ig. A. Oxydiert A. langsam in der Kälte. LASÈGUE.

			nach	MILLON. (1)	SCHIEL. (3)
PbO	223	65.21		65.39	65.23
Cl_2O_3	119	34.79			34.56
$Pb(ClO_2)_2$	342	100.00			99.79

β) *Mit Bleichlorid.* $PbCl_2,2Pb(ClO_2)_2$. — Entstand einmal nach γ). SCHIEL.

			SCHIEL.
3Pb	621	64.55	65.24
6Cl	213	22.14	21.41
8O	128	13.31	13.35
$PbCl_2,2Pb(ClO_2)_2$	962	100.00	100.00

γ) *Mit Bleioxyd und -chlorid.* $PbO,4PbCl_2,6Pb(ClO_2)_2$. — Aus der Mutterlauge von α) nach einiger Zeit. — Schwach gelbe kleine Kristalle. Verpufft beim Zusammenreiben mit S. Zwl. in W. HNO_3 entwickelt ClO_2. SCHIEL.

			SCHIEL.
11Pb	2277	67.23	67.09
20Cl	710	20.96	20.92
25O	400	11.81	12.49
$6Pb(ClO_2)_2,4PbCl_2,PbO$	3387	100.00	100.50

b) *Bleichlorate.* b[1]) *Basisch* [?]. α) *Verschiedenes.* — Ein basisches Salz läßt sich wie $3PbO,Pb(BrO_3)_2,2H_2O$ [S. 376] wegen der Löslichkeit nicht darstellen. STRÖMHOLM (441).

β) $PbO,Pb(ClO_3)_2,{}^1/_3H_2O$. — Annähernd. — Man löst überschüssiges PbO in k. $HClO_3$, kocht, gießt vom sich Ausscheidenden ab, dampft zur Kristallisation ein, behandelt die Kristalle mit sd. W. (nicht vollständig l.) und bringt die Lsg. zur Kristallisation. — Gef. 73.4 % PbO, 25.5 Cl_2O_5 (Cl_2O_7 vorhanden). W. K. LEWIS (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* 1908, 23).

b[2]) *Normal.* $Pb(ClO_3)_2,H_2O$. — 1. Aus der Lsg. von PbO in wss. $HClO_3$, VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, (1815) 127); in ber. Mengen. Man dampft ein, löst in wenig W., fügt 2 % der ursprünglichen Menge $HClO_3$ zu, läßt unter Zusatz von abs. A. abkühlen, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. Kann nur aus neutraler oder schwach saurer Lsg. erhalten werden. [Vgl. b[1]).] LEWIS (24). — 2. Man kocht 10- oder 20 %ige $KClO_3$-Lsg. mit überschüssigem gefällten $PbSO_4$, filtriert und läßt langsam erkalten. Sehr bequem zur Darst. größerer Mengen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 232). — 3. Man läßt $HClO_3$ mit überschüssigem sorgfältig gereinigten $PbCO_3$ über Nacht stehen, erhitzt langsam zum Sd., filtriert und läßt krist. W. H. SODEAU (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 88; *J. Chem. Soc.* 77, (1900) 717).

Weiße glänzende Blättchen, VAUQUELIN; aus h. Lsg. Säulen. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* 30, (1843) 321; *Ann.* 52, (1844) 233). Monoklin, isomorph mit $Ba(ClO_3)_2$. MARIGNAC (*Recherches, Genf* 1855, 59; *J. B.* 1855, 390). Monoklin prismatisch; 1.1426 : 1 : 1.1730; $\beta = 93°7'$. Prismen von m{110}, a{100} und b{010}, am Ende c{001} und s{12$\bar{1}$}, q{011} nur als Spaltfläche. (110) : (1$\bar{1}$0) = *97° 32'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 99° 2'; (100) : (001) = *86° 53'; (101) : (100) = 42° 44'; (10$\bar{1}$) : (100) = 45° 46'; ($\bar{1}$21) : (001) = *69° 44'; (12$\bar{1}$) : (100) = 69° 6'; (12$\bar{1}$) : (1$\bar{2}\bar{1}$) = 118° 30'. Vollkommen spaltbar nach q, deutlich nach a. Auf {010} etwa 19° zur c-Axe Auslöschung, im spitzen Winkel β geneigt. GOSSNER bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 116). — Schmeckt süß und herb; rötet Lackmus nicht. VAUQUELIN. Wird an der Luft matt und undurchsichtig. Bei 110°, LEWIS (24), 150° wasserfrei. WÄCHTER. Wird entwässert durch Erhitzen auf 140° unter ver-

mindertem Druck, feines Pulvern und weiteres 50 Min. langes Erhitzen auf 130° bis 140° unter 3 mm Druck. Ist dann neutral gegen Methylorange. SODEAU. Schm. nicht. F. MYLIUS u. R. FUNK (*Ber.* **30**, (1897) 1720). Zers. sich bei 230° plötzlich unter Zischen, Entw. von Cl und O und Zurücklassen eines schwarzen teilweise geschm. Gemenges von PbO_2 und $PbCl_2$, das bei weiterem Erhitzen gelbes $PbO,2PbCl_2$ bildet. WÄCHTER. Durch langsame Zers. des wasserfreien unter Atm.-Druck werden bei 190° bis 210° 45 bis 60 % des Cl abgegeben, im N-Strom mehr, höchstens 87.5 %, wenn Resorption gänzlich ausgeschaltet wird; bei 6 bis 20 mm Druck 58.5 %, bei 2 mm 81.4% (die viel höhere Temp. (225° bis 260°) begünstigt die Resorption). Bei langsamer Zers. verlaufen unabhängig 2 Rkk., von denen die eine $PbCl_2$ und O, die andere siebenmal schnellere PbO_2, Cl und O liefert. Zu gleicher Zeit erfolgt in verschiedenem Maße die Rk.: $PbO + Cl_2 = PbCl_2 + O_2$, die eine große Menge Cl verbrauchen kann. Die schnelle Zers. bei Atm.-Druck verläuft wahrscheinlich ähnlich; nur zers. die höhere Temp. etwas PbO_2 unter B. von Oxychlorid und bewirkt stärkere Cl-Resorption. SODEAU. Hierdurch werden die Ansichten von H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 424) und SPRING u. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] 1, (1889) 340) richtig gestellt. — Detoniert im Gemenge mit brennbaren Körpern durch Schlag eben so heftig wie $KClO_3$. WÄCHTER. — Zerfließt nicht an der Luft, WÄCHTER, wenn sie nicht mit W.-Dampf gesättigt ist. SODEAU. Ll. in W. und Alkohol. WÄCHTER. L. in etwa 1/3 seines Gew. an W. bei 19°. SODEAU. Die bei 18° gesättigte Lsg., D. 1.947, hat in 100 g Lsg. 60.2 g $Pb(ClO_3)_2$, in 100 g W. 151.3 g, auf 1 Mol. $Pb(ClO_3)_2$ 13.7 Mol. H_2O. 1 Mol. $Pb(ClO_3)_2,H_2O$ wird durch 12.7 Mol. H_2O gel.; das Kristall-H_2O macht 7.3 % des Lösungs-W. aus. MYLIUS u. FUNK (1718, 1720). Bei 25.3° lösen 100 g W. 254.7 g Salz zu einer Lsg. von D. 2.346. LEWIS (24). Dissoziation in 0.01 n. Lsg. 88 %. LEWIS (47). Alkalichlorat erhöht die Löslichkeit etwas, doch so wenig, daß auf B. eines Doppelsalzes nicht zu schließen ist; macht das Potential stärker negativ. LEWIS (26). Die Lsg. zeigt starke Eigenabsorption des Bleis. K. SCHÄFER (*Z. wiss. Phot.* 17, (1918) 193). [Verss. von A. HAFIZ.] — K_2SO_4 führt in $PbSO_4$ über, bis das Gleichgew. erreicht ist. [Vgl. S. 303]. DITTE. — Die Lsg. löst PbO, namentlich in der Hitze. LEWIS (24). — Gef. 56.92 % PbO, 4.59 H_2O (ber. 56.89, 4.59), WÄCHTER; gef. 56.87 PbO, 4.68 H_2O. LEWIS (24). Das des Handels enthält $Ba(ClO_3)_2$, das durch fraktionierte Kristallisation nicht zu entfernen ist. SODEAU.

c) *Bleiperchlorate.* — Zuerst von SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **46**, (1831) 306) erhalten.

c[1]) *Basisch.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Nach (1) unter β) werden bei stark überschüssigem $PbCO_3$ undeutliche matte Kristalle erhalten, die mit W. in l. Salz β) und einen weißen Rückstand zerfallen. Letzterer ist wahrscheinlich ein sehr basisches Salz. MARIGNAC (*Recherches, Genève* 1855, 63; *J. B.* **1855**, 399).

β) $PbO,Pb(ClO_4)_2,2H_2O$. — 1. Kochen der konz. Lsg. von c[2]) mit nicht stark überschüssigem $PbCO_3$ und Verdunsten des Filtrats. — 2. Nach α). — Man erhält bei derselben Temp., zuweilen in derselben Lsg. zweierlei Kristalle β[1]) und β[2]) von derselben Zus. Ein Ueberschuß von $PbCO_3$ scheint die B. von β[2]) zu befördern. Umgekehrt gibt dessen Lsg. beim Umkristallisieren aus reinem W. sehr häufig β[1]). — β[1]) bleibt an der Luft glänzend und durchsichtig, β[2]) wird bald matt. — Monoklin prismatisch. β[1]) 1.5484 : 1 : 1.9039; β = 116° 35′. Prismen von m{110}, am Ende vorherrschend c{001}, klein: ϱ{10$\bar{1}$}, σ{20$\bar{1}$}, y{21$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *108° 10′; (001) : (110) = *74° 36′; (110) : (10$\bar{1}$) = *67° 20′; (001) : (20$\bar{1}$) = 92° 57′; (001) : ($\bar{2}$11) = 92° 20′; (21$\bar{1}$) : (2$\bar{1}\bar{1}$) = 75° 25′. β[2]) 0.9939 : 1 : 0.6625; β = 93° 8′. Rhombendodekaeder ähnliche Kombination von m{110}, r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}, q{011}, schmal ξ{12$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *89° 43′; (011) : (0$\bar{1}$1) =

*66° 58'; (110) : (10$\bar{1}$) = *68° 16'; (101) : ($\bar{1}$01) = 67° 21'; (12$\bar{1}$) : (1$\bar{2}\bar{1}$) = 96° 58'; (101) : (011) = 45° 30'; ($\bar{1}$01) : (011) = 46° 36'. MARIGNAC (*a. a. O.*; *Oeuvres* I, 402). Außerdem rhombisch bipyramidal in Form β^3), C. F. RAMMELSBERG (*Handb. kryst.-phys. Chem., Leipz.* 1881, I, 318), und in einer Form β^4), die von MARIGNAC als $KClO_4,7PbO(ClO_4)_2,3H_2O$ [s. dieses] betrachtet wird, aber möglicherweise identisch mit $PbO,Pb(ClO_4)_2,2H_2O$ ist. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipz.* 1908, II, 186). β^3) 0,5614 : 1 : 0,6451. Beobachtete Formen: m{110}, n{120}, a{100}, b{010}, c{001}, o{111}, q{021}, t{041}, r{101}, s{102}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *58° 38'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 75° 32'; (041) : (0$\bar{4}$1) = 42° 22'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 45° 54'; (111) : ($\bar{1}$11) = 87° 0'; (111) : (11$\bar{1}$) = 74° 24'; (101) : (100) = *41° 2'; (102) : (001) = 29° 53'. Vgl. GROTH. — Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O (gef. für β^1) 2.99, für β^2) 2.92 %; ber. 2.70); beim Glühen mit Na_2CO_3 außer H_2O auch O (gef. für β^1) 32.12 %, β^2) 32.57; ber. für $2H_2O + 8O + CO_2$ 31.26). MARIGNAC.

	Berechnet		MARIGNAC. Gefunden β^1)	β^2)
2PbO	446	67.09	66.63	66.64
2Cl	71	10.66	10.67	10.71

c²) *Normal.* $Pb(ClO_4)_2,3H_2O$. — Lösen von $PbCO_3$ in $HClO_4$. — Nadeln. MARIGNAC. Rhombisch (bipyramidal?); 0,7668 : 1 : 1,0904. Beobachtete Formen: x{121}, o{111} y{112}, n{120}, a{100}, b{010}, c{001}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *64° 12'; (111) : (001) = *60° 50'; (121) : (001) = 68° 59'; (112) : (001) = 41° 51'; (120) : (010) = 33° 6'. Uebereinstimmung zwischen gemessenen und ber. Werten schlecht! RAMMELSBERG. Vgl. a. GROTH (184). — Verliert H_2O weder in der Leere noch bei 100°. ROSCOE (*Ann.* 121, (1862) 356). Aeußerst ll. in Wasser. MARIGNAC. Die gesättigte Lsg. (durch Eintragen von techn. $PbCO_3$ in w. $HClO_4$-Lsg. und Eindampfen) enthält etwa 78 % $Pb(ClO_4)_2$, hat D. 2.6, greift die Haut nicht an und ist als Ersatz für Thouletsche Lsg. bei Best. der D. geeignet. A. THIEL u. L. STOLL (*Ber.* 53, (1920) 2003). — Gef. 44.78 % Pb, 42.22 ClO_4 (ber. 45.00, 43.26). ROSCOE.

III. Blei, Chlor und Stickstoff. A. *Bleichlorid-Ammoniake.* A¹. *Mit zweiwertigem Blei.*

a) *Allgemeines.* — Getrocknetes NH_3 wird in Wochen von $PbCl_2$ nicht merklich aufgenommen. F. EPHRAIM (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 218).

b) $2PbCl_2,3NH_3$. — 1. 100 T. $PbCl_2$ verschlucken höchst langsam unter geringem Aufschwellen 9.31 NH_3 (ber. 9.18). H. ROSE (*Pogg.* 20, (1830) 157). — 2. Aus $PbCl_2$ durch $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. in Kristallen. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 218).

c) $PbCl_2,2NH_3$. — Aus $PbCl_2$ und nicht getrocknetem NH_3. Gef. auf 6.44 g $PbCl_2$ Aufnahme von 0.79 g NH_3 (ber. 0.79). — Dampfspannung 760 mm bei etwa 76°. Dissoziationswärme 12.40 WE. Nach Absaugen unter Erhitzen und Abkühlen wird das NH_3 nur teilweise wieder aufgenommen. EPHRAIM (218, 204).

A². *Mit vierwertigem Blei.* a) $PbCl_4,2NH_3$. — Man leitet trocknes NH_3 in eine ziemlich konz. Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform, ohne völlig zu neutralisieren. — Orangegelb. Raucht an der Luft. Beim Stehen zers. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 825).

b) $PbCl_4,4NH_3$. — Aus weniger konz. $PbCl_4$-Lsg. bei längerer Einw. von NH_3 als unter a). Starke Erwärmung. — Weiß. Luftbeständig. MATTHEWS.

a)		MATTHEWS.
Pb	54.16	53.75
Cl	37.00	37.42
NH_3	8.85	9.16
$PbCl_4,2NH_3$	100.01	100.33

b)		MATTHEWS.	
Pb	49.88	49.30	49.62
Cl	34.05	33.76	33.92
NH_3	16.07	15.81	
$PbCl_4,4NH_3$	100.00	98.87	

B. *Ammoniumbleichloride.* B[1]. *Mit zweiwertigem Blei.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Gemische von NH_4Cl und $PbCl_2$ lassen sich durch Schm. nicht verflüssigen. Bei 50 Mol.-% NH_4Cl scheint die M. etwas zu sintern. Vielleicht ist nur ein sehr kleines Gebiet des Flüssigen nahe dem fl. $PbCl_2$ vorhanden, während alle anderen Gemische unmittelbar aus dem festen in den Gaszustand übergehen. K. HACHMEISTER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 182). — Bei 20° ist 0.52 n. NH_4Cl-Lsg. mit $PbCl_2$ und $(NH_4)Pb_2Cl_5$ im Gleichgewicht (Konz. des $PbCl_2$ 0.0127 äq.-n.). Die Löslichkeit des $PbCl_2$ sinkt mit steigendem NH_4-Gehalt, bis dieser 2 n. wird (Einfluß der Cl'-Ionen), und steigt dann wegen der überwiegenden B. des Komplexsalzes. In 1000 g sd. Lsg. sind 1.277 Aeq. NH_4Cl und 0.160 $PbCl_2$ oder in 1 l W. 1.404 und 0.176. J. N. BRÖNSTED (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* [7] 5, (1910) 451; *Z. physik. Chem.* **77**, (1911) 129; *C.-B.* **1911**, I, 1109 [I]). — Es gibt nur $(NH_4)Pb_2Cl_5$ unter den gewöhnlichen Bedingungen, BRÖNSTED, $(NH_4)Pb_2Cl_5$ und $(NH_4)_2PbCl_4$, W. W. RANDALL (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 495, 503), während die andern aus konz. Lsgg. erhaltenen Ndd. Gemenge sind. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 347, 348). Werden gewogene Mengen NH_4Cl und $PbCl_2$ mit einer bestimmten Menge W. erhitzt, wobei sich am NH_4-Ende die Gemenge lösen, die Gemische krist. gelassen, mehrere Tage lang bei 25° geschüttelt, wobei auch am Pb-Ende Gleichgew. erreicht wird, und Lsgg. sowie Bodenkörper analysiert, so ergibt sich nach H. W. FOOTE u. L. H. LEVY (*Am. Chem. J.* **37**, (1907) 120):

In Lsg.	% NH_4Cl	28.41	27.89	27.71	27.45	26.25	24.69	21.59	17.97	13.51	11.47	10.25
	% $PbCl_2$	1.17	1.22	0.99	0.93	0.75	0.85	0.35	0.29	0.17	0.12	0.11
Im Bodenkörper	% NH_4Cl	95.06	50.80	12.30	10.27	10.24	10.46	10.56	9.62	8.93	8.71	8.52
	% $PbCl_2$	3.22	47.70	87.04	88.61	89.04	88.74	88.42	89.92	90.76	90.88	91.20
Zus. d. Bodenkörpers		NH_4Cl mit $(NH_4)Pb_2Cl_5$			$(NH_4)Pb_2Cl_5$ (ber. 8.78 NH_4Cl, 91.22 $PbCl_2$)							

In Lsg.	% NH_4Cl	2.71	2.81	2.78	2.79
	% $PbCl_2$	0.06	0.04	0.01	0.02
Im Bodenkörper	% NH_4Cl	7.30	7.24	5.87	1.51
	% $PbCl_2$	92.60	92.70	93.72	98.22
Zus. d. Bodenkörpers		$(NH_4)Pb_2Cl_5$ mit NH_4Cl			

Die Zus. des Bodenkörpers, die sich $(NH_4)_2Pb_5Cl_{13}$ (ber. 10.36% NH_4Cl) nähert, rührt wohl daher, daß sich dem feinen Pulver von $(NH_4)Pb_2Cl_5$ beim Trocknen zwischen Fließpapier NH_4-reiche Mutterlauge beimengt. [S. a. unter b, α)]. Im Dilatometer ergeben Gemenge von $(NH_4)Pb_2Cl_5$ und NH_4Cl bei 0° bis 70° keine unregelmäßige Aenderung im Vol., sodaß sehr wahrscheinlich bei 0° bis 70° nur $(NH_4)Pb_2Cl_5$ besteht. FOOTE u. LEVY (123). Letzteres trifft zu. Außer $(NH_4)Pb_2Cl_5$ ergeben die Gleichgewichtskurven der wss. Lsgg. bei 17° und 50° zwei eutektische Punkte: $PbCl_2$-$(NH_4)Pb_2Cl_5$ und $(NH_4)Pb_2Cl_5$-NH_4Cl. Ueber 70° ist noch $(NH_4)_2PbCl_4$ existenzfähig. Die diesem und $PbCl_2$ entsprechenden Teile der Kurven schneiden sich in einem dritten eutektischen Punkt unter einem Winkel von nahezu 0°. Die Kurve verläuft in diesem Punkte etwa wagerecht. N. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* **156**, (1913) 892). Es konnten $(NH_4)Pb_2Cl_5$ und $(NH_4)PbCl_3,{}^1/_3H_2O$ dargestellt werden. Die Doppelchloride, -bromide und -jodide sind vollkommen entsprechend den K-Verbb. zusammengesetzt. Keine der von ANDRÉ beschriebenen Verbb. existiert. H. L. WELLS u. W. K. JOHNSTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 25; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 118 [II]). Auch $(NH_4)PbCl_3,H_2O$ ist ein Gemenge von $(NH_4)Pb_2Cl_5$ mit NH_4Cl und Mutterlauge. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* **37**, (1907) 119, *Fußnote*). Nach der Theorie müßte bei $(NH_4)_6PbX_8$ die Grenze für die B. der „Perhalogenide" und müßten alle über $(NH_4)_4PbX_6$ unbeständig sein. D. CARNEGIE (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 11). — Ein Doppelsalz wurde von BECQUEREL elektro-

lytisch in Nadeln erhalten. — Die gemischte Lsg. von NH_4Cl und $PbCl_2$ wird nicht durch H_2SO_4 gefällt. Thénard. — Die Doppelsalze können durch Lösen von $PbCl_2$ in NH_4Cl-Lsg. oder durch Einw. von PbO auf NH_4Cl-Lsg. erhalten werden. Nur die letztern liefern beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr Bleioxychloride, sodaß sie trotz der gut auf die Formel stimmenden gef. Werte vielleicht Oxychlorid (gebunden oder nicht) enthalten, während die ersteren, zuweilen bei gleicher Formel, $PbCl_2$ geben. G. André (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 111 [III]). Die letztern bilden sehr harte und sehr fest an den Gefäßwänden haftende Kristallkrusten. André (III, 106). Kocht man, ähnlich der letzten Darst.-Art, Lsgg. von $PbCl_2$ in NH_4Cl mit NH_3, so entsteht keine der komplizierten Verbb. von André, sondern mit $PbCl_2$ verunreinigtes NH_4Cl (zuweilen in durchsichtigen zugespitzten langen Kristallen), bei Ggw. von viel NH_3 Bleioxychlorid [s. Pb(OH)Cl]. Wells u. Johnston (II, 125).

b) $(NH_4)Pb_2Cl_5$. — S. a. unter a). — α) *Wasserfrei.* — 1. Man läßt die Lsg. von $PbCl_2$ in h. 30%ig. NH_4Cl-Lsg. langsam erkalten, wäscht mit sehr verd. NH_4Cl-Lsg., zentrifugiert sorgfältig und trocknet. Fonzes-Diacon (348). Man löst in 1 l gesättigter sd. NH_4Cl-Lsg. (a) 8, (b) 12, (c) 16, (d) 20, (e) 40 g krist. $PbCl_2$ und läßt in Wattepackung erkalten. Randall (496). Man löst unter Erhitzen (a) 501 g NH_4Cl und 25.86 g $PbCl_2$ in 1483 ccm W., (b) 160 g NH_4Cl und 6.56 $PbCl_2$ in 1838 ccm W. und läßt bei 25° krist. Foote u. Levy (122). Aus h. Lsgg. von $PbCl_2$ in NH_4Cl wie d), unter sehr verschiedenen Bedingungen; und zwar (a) 100 g NH_4Cl, 30 g $PbCl_2$, 1000 ccm; (b) 100, 20, 1000; (c) 200, 15, 550; (d) 200, 60, 700. Wells u. Johnston (II, 120). Bildungsaffinität für 1 g-Mol. bei 18° (nach el. Messungen) 2804 + 7.6 (1—18) cal., bei 100° (tensimetrische und thermometrische Bestt.) 3195 cal. Brönsted. — 2. Zuweilen aus Lsgg. von PbJ_2 in NH_4Cl-Lsg. beim Erkalten. Wells u. Johnston (II, 127). — S. a. unter i). — Rhombische feine, stark lichtbrechende Pyramiden, mit stärkerer Entw. des Brachypinakoids als $(NH_4)_2PbCl_4$ und mit Basisfläche. Randall. Monokline Kristalle, Fonzes-Diacon, Foote u. Levy; nach (1, a) größer als nach (1, b), aber augenscheinlich dieselbe Verb. [s. unter c)]. Foote u. Levy. Farblose durchsichtige kurze Prismen, gewöhnlich doppelt begrenzt und der Form nach scheinbar rhombisch. Bleibt beim Trocknen glänzend. Wells u. Johnston. — Spez. Wärme zwischen 0° und 19° 0.0866, Mol.-Wärme 52.78. J. N. Brönsted (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 714). W. zers.; schwache Säuren und KOH lösen. Fonzes-Diacon. Dissoziation in sd. Lsg. derart, daß 1.26 g-Aeq. in 1 l als freies NH_4Cl vorhanden sind. Brönsted (I).

Randall.

	Berechnet	Gefunden (1, a)		(1, b)		(1, c)		(1, d)		(1 e)		
NH_3	2.79									3.09	3.14	
Pb	67.91	67.58	67.49	67.38	67.44	67.21	67.38	67.38	67.29	67.45	67.55	67.64

Wells u. Johnston.

		(1, a)		(1, b)		(1, c)		(1, d)	
NH_4	2.95	2.36	2.67						
Pb	67.93	67.38	67.36	66.26	67.56	66.94	66.76	68.00	67.28
Cl	29.12	29.08	29.14			29.16	29.24		
$(NH_4)Pb_2Cl_5$	100.00	99.82	99.17						

Foote u. Levy.

	Berechnet für $(NH_4)Pb_2Cl_5$	$(NH_4)_3Pb_5Cl_{13}$	nach	Gefunden (1, a)		(1, b)	
NH_4Cl	8.78	10.36				9.68	9.67
$PbCl_2$	91.22	89.64	90.00	89.94	89.96	90.50	

Da die Lsgg. viel überschüssiges NH_4Cl enthielten, ist in beiden Fällen die erste Formel anzunehmen. Foote u. Levy (123).

Bei Fonzes-Diacon keine Analyse. — Aus PbJ_2 nach (2) gef. 66.82% Pb, 28.76 Cl, 1.44 Jod. Wells u. Johnston.

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Aus dem W., das zur Zers. von $(NH_4)_6PbCl_8$, H_2O gedient hat [s. unter Pb(OH)Cl auf S. 349] durch Konz. und Stehenlassen. — Glimmerartige stark glänzende Blättchen. G. André (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1502 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 15 [II]; III, 109).

	Berechnet	André. Gefunden	
NH_3	2.56	2.80	2.91
Pb	62.39	61.98	62.25
Cl	26.75	26.64	

c) $(NH_4)_8Pb_5Cl_{18}$ (?). — Besteht nicht. Foote u. Levy. [Siehe b, α).]

d) $(NH_4)PbCl_3, {}^1/_3H_2O$ (?). — Ist verunreinigtes b, α). Wells. [Siehe S. 358.] — 1. 5 g PbO werden in 200 ccm nahezu k. gesättigter sd. NH_4Cl-Lsg. gel. Wells u. Johnston (II, 120, 123). — 2. Man löst 25 g $PbCl_2$ in 700 ccm h. NH_4Cl-Lsg., die noch konzentrierter als k. gesättigt ist, entfernt die Kristalle aus der Lsg. vor ihrem vollständigen Erkalten, preßt schnell zwischen Fließpapier und trocknet an der Luft. Bei vollständigem Erkalten krist. NH_4Cl auf dem Doppelsalz. — Diese wasserfreie Verb. (oder eine dimorphe Form von $(NH_4)Pb_2Cl_5$) bildet wohl die Hauptmenge der Abscheidung aus glänzenden quadratischen Plättchen mit diagonalen Strichen, die nach g) oder leicht durch langsames Erkalten von 400 ccm Lsg. von 250 g NH_4Cl und 25 g $PbCl_2$ entsteht, in letzterm Falle oft so reichhaltig, daß das Ganze zu einer lockern M. wird. Wells u. Johnston. — Kristallinisch, André; farblose durchsichtige prismatische Kristalle. Wells u. Johnston.

		Wells u. Johnston. nach (1)			(2)		
NH_4	5.33				5.22		5.45
Pb	61.33	61.84		61.88	61.12		60.60
Cl	31.56		31.64		31.78		31.79
H_2O	1.78					1.78	
$(NH_4)PbCl_3, {}^1/_3H_2O$	100.00						

e) $(NH_4)_2PbCl_4$ (?). — Besteht nicht. Foote u. Levy. — 1. Aus 100%ig. NH_4Cl-Lsg. wie b), Fonces-Diacon (349); aus 50 g krist. $PbCl_2$ in 1 l sd. NH_4Cl-Lsg. beim Erkalten in Wattepackung. Randall (496). 15 g $PbCl_2$ lösen sich erst in 300 ccm k. gesättigter NH_4Cl-Lsg. beim Kochen. Nach mehrtägigem Stehen in Wattepackung hat man zwei Lagen Kristalle, von denen die obere 65.35% NH_4Cl, die untere 20.78 enthält (ber. 27.82). Foote u. Levy (123). — 2. Entsteht vielleicht, wenn man den Nd. nach h) gleich nach seiner B. aus fast mit NH_4Cl gesättigten w. Lsgg. auf große Mengen Fließpapier gießt, sodaß die Fl. möglichst schnell aufgezogen wird. $(NH_4)Pb_2Cl_5$ ist nicht zugegen. Wells u. Johnston (II, 123). — Irisierende Blättchen des tetragonalen Systems. Fonces-Diacon. Ziemlich große, mehr oder weniger klare rhombische Pyramiden. Randall. W. zers. Starke Säuren und KOH lösen. Fonces-Diacon.

	Berechnet	Randall. Gefunden			
NH_3	8.85		8.70	8.94	8.63
Pb	53.76	53.79	53.66	54.10	

Gef. nach (2) 51.13 und 53.69% Pb (ber. 53.77). Wells u. Johnston.

f) $(NH_4)_4PbCl_6,H_2O$. — Man rührt lange das fein gepulverte Gemisch der Bestandteile in ber. Mengen mit W. und löst in dieser inkongruenten Lsg. unter Erwärmen einen sehr kleinen Ueberschuß des Gemischs. Häufig scheidet sich nur $PbCl_2$ statt der Doppelverb. ab. — Kristalle. W. zers.;

die Zus. der fl. Phase des Gleichgewichtssystems bei 40° ist 11.08 % NH_4, 0.06 Pb, 21.56 Cl (6.074 : 0.075 : 6). E. RIMBACH u. K. FLECK (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 154).

	Berechnet	RIMBACH u. FLECK. Gefunden I.			II.
Pb	40.59	40.61	40.51	40.53	40.52
Cl	41.72	41.72	41.72	41.71	41.71
H_2O	3.53	3.31			

g) $(NH_4)_9Pb_2Cl_{13},2^1/_2H_2O$ (?). — Ist ein Gemenge der Bestandteile. RANDALL (500). — Zufügen von $PbCl_2$ (90 g) zu w. gesättigter NH_4Cl-Lsg. (200 g NH_4Cl : 200 g W.), heiß filtrieren und abkühlen lassen. ANDRÉ (I; III, 105). 200 g sd. W. können nicht 200 g NH_4Cl, noch weniger gleichzeitig das $PbCl_2$ lösen. Auch unter veränderten Vers.-Bedingungen nicht zu erhalten. RANDALL. — Stark perlmutterglänzende Blättchen. Nach einigen Tagen glanzlos. Wl. in k. W. — Gef. 14.03 % NH_3, 38.26 u. 38.20 Pb, 42.53 Cl (ber. 14.13, 38.24, 42.63). ANDRÉ (III).

h) $(NH_4)_{11}Pb_2Cl_{15},3^1/_2H_2O$ (?). — Es gilt dasselbe wie für g). RANDALL. Ist wohl ein Gemenge von e) mit NH_4Cl. Alle diese Gemenge sind wasserfrei nach kürzern Trocknen an der Luft. WELLS u. JOHNSTON (II, 123). — Darst. und Eigenschaften wie bei g). — Gef. 15.40 % NH_3, 34.35 Pb, 44.10 Cl (ber. 15.48, 34.28, 44.09). ANDRÉ (I; III, 105).

i) $(NH_4)_6PbCl_8,H_2O$ (?). — Gemenge der Bestandteile. RANDALL (500). — 1. Man gießt, sobald sich $PbCl_2$ vollständig in h. $(NH_4)Cl$-Lsg. (1 : 1) gel. hat [s. unter g) und h)], die Lsg. ab und sammelt die ersten Kristalle. ANDRÉ (I; III, 105). — 2. Man sättigt h. konz. NH_4Cl-Lsg. (1 : 1) mit PbO, digeriert 2 bis 3 Stdn. nahe bei Siedhitze und dekantiert. In verdünnterer Lsg. bilden sich l) und m). ANDRÉ (I; II, 15; III, 106). So entsteht mit NH_4Cl vermischtes $(NH_4)Pb_2Cl_5$. RANDALL (503). — Eigenschaften wie bei l). ANDRÉ.

	Berechnet	ANDRÉ. Gefunden nach (1)	(2)
NH_3	16.53	16.12	16.13
Pb	33.54	33.52	33.97
Cl	46.02	45.34	45.48

k) $(NH_4)_9PbCl_{11},1^1/_2H_2O$ (?). — Ist ein Gemenge. RANDALL (499). — Man sättigt k. gesättigte NH_4Cl-Lsg. in der Siedhitze mit $PbCl_2$, filtriert, läßt erkalten und trocknet auf Papier. ANDRÉ (I, 435; III, 104). So entsteht bei 8 bis 40 g $PbCl_2$ auf 1 l NH_4Cl-Lsg. im wesentlichen $(NH_4)Pb_2Cl_5$, bei 50 g $(NH_4)_2PbCl_4$. RANDALL (498). — Kristallinischer Nd. Wenig k. W. scheidet $PbCl_2$ ab. Verd. KOH färbt gelb. — Gef. 19.15 % NH_3, 26.36 Pb, 49.87 Cl (ber. 19.45, 26.32, 49.65). ANDRÉ.

l) $(NH_4)_{10}PbCl_{12},H_2O$ (?). — Man erhitzt 25 g fein gepulvertes PbO mit der Lsg. von 100 g NH_4Cl in 200 ccm W. $1^1/_2$ Stdn. fast zum Kochen, filtriert und läßt erkalten. ANDRÉ (I, 436; III, 106). So entsteht ein Gemenge von etwa 2 T. $(NH_4)_2PbCl_4$ mit 1 T. NH_4Cl. RANDALL (503). — Harte fest haftende Kristallkrusten. Erhitzen mit W. im zugeschm. Rohr, langsamer schon k. W., zers. zu $PbCl_2$ ohne B. von Oxychlorid. (Unterschied von h).) ANDRÉ (II, 16; III, 107). [S. a. unter a).]

	Berechnet	ANDRÉ. Gefunden	
NH_3	20.45	20.22	20.36
Pb	24.90	24.84	25.15
Cl	51.28	51.10	

m) $(NH_4)_{18}PbCl_{20},4H_2O$(?). — Man verfährt wie bei l), erhitzt aber nicht länger, als bis sich das PbO gel. hat. ANDRÉ (I; III, 106). So entstehen NH_4Cl-Kristalle, die $PbCl_2$-Kristalle einschließen. RANDALL (502). Scheidet sich häufig aus den k. oder nahezu k. Lsgg. ab. Ist in ungewöhnlicher Form krist., mit $PbCl_2$ verunreinigtes NH_4Cl. WELLS u. JOHNSTON (II, 124). — Eigenschaften wie bei l). ANDRÉ. Glänzende beinahe würfelförmige Kristalle. WELLS u. JOHNSTON.

	Berechnet	ANDRÉ. Gefunden	
NH_3	23.30	23.66	
Pb	15.76	15.44	15.38
Cl	54.07	54.04	

Wurde von ANDRÉ vor der Analyse jedenfalls nicht auf geeignete Weise getrocknet. WELLS u. JOHNSTON.

B². *Blei(4)-Verbindungen. Ammoniumplumbichloride.* a) $(NH_4)_2PbCl_6$. — Salz der Plumbichloridchlorwasserstoffsäure. — 1. Aus H_2PbCl_6 [S. 343] durch NH_4Cl gefällt: Man löst PbO_2 in k. konz. HCl im geschlossenen Rohr, setzt zu k. konz. NH_4Cl-Lsg., wäscht mit dieser bei 0° und preßt ab. Aeußerst geringe Ausbeute der verunreinigten Verb. J. NIKOLJUKIN (*J. russ. phys. Ges.* **17**, (1885) I, 200; *Ber.* **18**, (1885) *Ref.* 370). Die von NIKOLJUKIN zum Auswaschen benutzte NH_4Cl-Lsg. zers. das Salz. CLASSEN u. ZAHORSKI (103). Man sättigt die Aufschwemmung von 1 T. $PbCl_2$ in 20 T. konz. HCl bei 10° bis 15° mit Cl, kühlt die dunkelgelbe klare Fl. in Eis, gießt dazu die ebenso gekühlte Lsg. der ber. (oder größeren) Menge NH_4Cl in dem zehnfachen Gew. W. (bei konz. Lsg. ist Verunreinigung der Doppelverb. zu befürchten), zieht nach 15 Min. die Fl. von dem gelben, leicht grünstichigen Nd. ab, bringt ihn in einem mit Eis gekühlten Trichter vor die Saugpumpe, spült mit eisgekühltem A. einigemale nach und trocknet zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temp. Ausbeute auf 30 g $PbCl_2$ 31 g (ber. 49). Die Mutterlauge scheidet in starker Kälte nach längerer Zeit Kristalle von der Größe eines Stecknadelkopfes aus. H. FRIEDRICH (*Ber. Böhm. Ges.* **1889**, 161; *Chem. Listy* **1890**, 67; *Monatsh.* **14**, (1893) 507; *Ber.* **26**, (1893) 1434). [S. a. MATTHEWS, S. 341.] Man fügt schwach verd. HCl bei 0° zu überschüssigem PbO_2, filtriert schnell durch Asbest, versetzt mit k. gesättigter Lsg. von NH_4Cl in verd. HCl, bis sich ein reichlicher Nd. abgeschieden hat, preßt zwischen Papier und trocknet an der Luft. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 338). Man setzt, um gute Kristalle zu erhalten, zu H_2PbCl_6 10%ige NH_4Cl-Lsg. in mäßig verd. HCl, gießt nach mehr als 2½ Stdn. die Mutterlauge ab, saugt ab und trocknet auf Thontellern bei 50°. ELBS u. NÜBLING (778). Man fällt mit konz. wss. Lsg. (10 g NH_4Cl), worauf sofort abgenutscht und mit sehr wenig k. mit Cl gesättigtem W. gewaschen wird, FRÄNKEL; mit der Lsg. der ber. Menge NH_4Cl in der 10fachen Menge W. (Ausbeute 70%). A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Compt. rend.* **136**, (1903) 686 [I]; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 457 [II]). Fällt bei mäßiger Konz. der Bestandteile sofort aus. A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] **90**, (1914) 498); M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* **1916**, 24). Aus der Lsg. von $Pb(SO_4)_2$ in k. konz. HCl beim Schütteln mit NH_4Cl. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900/1) 345). Man gießt die tief gelbe Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in konz. HCl zu verd. HCl, die mit NH_4Cl gesättigt ist. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 219). — 2. Man elektrolysiert starke HCl, die bei 0° mit $PbCl_2$ gesättigt und mit etwas NH_4Cl versetzt ist, bei 0° mit 0.5 Amp./qdm mehrere Stdn. zwischen Pt-Elektroden, von denen die Kathode zweckmäßig in Pergamentpapier eingehüllt wird. Zur

Darst. wegen der geringen Löslichkeit des $PbCl_2$ nicht verwendbar. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 527). — 3. Man schwemmt 125 g $PbCl_2$ in 500 ccm (oder 125 g $PbSO_4$ in 1 l) HCl auf, setzt unter Kühlung, damit die Temp. unter 30° bleibt, 130 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in Anteilen von 15 bis 20 g unter Schütteln zu, bis eine Probe des Nd. völlig l. in wenig W. ist, wäscht mit etwas HCl und trocknet bei 60°. 2 Stdn. Ausbeute nahezu theoretisch. Sehr rein. SEYEWETZ u. TRAWITZ (I; II, 458).

Gelber [hellgelber, WISSMÜLLER] kristallinischer Nd., WELLS, FRÄNKEL; etwas grünstichig, aus mkr. Oktaedern mit Würfelflächen; aus der Mutterlauge nach KOECHLIN reguläre (wie $(NH_4)_2SnCl_2$) Würfel mit Oktaeder, meist in ebenmäßiger Ausbildung, mit matten Flächen. FRIEDRICH. Citronengelbe reguläre Oktaeder, isomorph mit $(NH_4)_2PtCl_6$. ELBS u. NÜBLING. — Nicht hygroskopisch; schmeckt süßlich, zusammenziehend; verhältnismäßig beständig. FRIEDRICH. — An der Luft, WISSMÜLLER, auch an feuchter beständig. ELBS u. NÜBLING. Wird bei 100° kräftig orangerot, beim Abkühlen wieder hellgelb. WISSMÜLLER. Bei 115° mehrere Stdn. unzers., kurze Zeit auch bei beträchtlich höherer Temp. ELBS u. NÜBLING. Zers. sich bei 120°, NIKOLJUKIN; bei etwa 225°. WELLS (338). Dabei wird es dunkel orangegelb, entweicht Cl, sublimiert schließlich NH_4Cl und hinterbleibt $PbCl_2$ (gef. 60.94, 60.94, 61.01, 61.03 %), bei vorsichtigem Erhitzen als lockeres Pulver, bei stärkerm zu einer gelben Fl. geschm. FRIEDRICH. — L. in wenig W.; ein Ueberschuß zers. [auch FRIEDRICH] zu PbO_2. SEYEWETZ u. TRAWITZ. Wenig W. scheidet $PbCl_2$ ab, viel bildet tief braunes PbO_2-Hydrosol [s. S. 227]. A. GUTBIER u. E. SAUER (mit M. WISSMÜLLER) (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, (1913) 171). — L. in k. konz. HNO_3 ohne Zers.; beim Erwärmen werden Cl und Stickstoffoxyde frei und fällt ein Ndd., zll. in W. Aehnlich wirken verd. HNO_3 und verd. H_2SO_4. Konz. k. H_2SO_4 scheidet $PbCl_4$ ab. FRIEDRICH. Rauchende H_2SO_4, D. 1.879, liefert in heftiger Rk. $PbCl_4$; weniger starke keine bestimmbaren Mengen. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 818). Zll. in konz. HCl zu einer klaren Fl., die in der Wärme Cl entwickelt, ohne daß $PbCl_2$ fällt. Dieses scheidet sich durch verd. HCl ab, die im übrigen wie die konz. wirkt. FRIEDRICH. Am besten l. in 20 %ig. HCl, etwa 0.25 g in 100 ccm bei Zimmerwärme. Sonstige Eigenschaften unter I, E, b, β) [S. 345]. ELBS u. NÜBLING. — Aus KJ wird die 2 At. Cl entsprechende Menge J frei. Na_2CO_3-Lsg. färbt bei gelindem Erwärmen hellbraun unter Zers. zu PbO_2 und Entw. von CO_2. FRIEDRICH. Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Cl- und NO_2-Abkömmlinge werden beim Erhitzen (teilweise im geschlossenen Rohr) chloriert. SEYEWETZ u. BIOT (*Compt. rend.* 135, (1902) 1120); SEYEWETZ u. TRAWITZ (I, 240; II). [S. a. die Eigenschaften von b).]

		FRIEDRICH.				ELBS u.		HUTCHINSON	SEYEWETZ
					Mittel	NÜBLING.	WELLS.	u. POLLARD.	u. TRAWITZ.
NH_4	7.93	7.79	7.78	7.68	7.79				
Pb	45.39				45.38	45.32	44.61	45.51	
Cl	46.68		46.41	46.57	46.49	46.56	46.53	46.54	46.4
$(NH_4)_2PbCl_6$	100.00				99.66				
NH_3	7.45	7.35							7.28
wirks. Cl	15.57		15.55	15.52	15.55			15.21	

NIKOLJUKIN will durch Einw. auf KJ-Lsg. 40.6 % Cl gef. haben. Doch tritt nur das wirksame Cl in Rk. CLASSEN u. ZAHORSKI (101). — Gef. 45.82 % Pb (ber. 45.43). WISSMÜLLER.

b) $(NH_4)_5Pb_2Cl_{13}$ (?). — Ist wohl mit NH_4Cl verunreinigte Verb. a). FRIEDRICH (511). — Man gibt nach und nach k. konz. NH_4Cl-Lsg. zu der HCl-Lsg. des $PbCl_4$ [S. 344], sodaß letztere im Ueberschuß bleibt, saugt sofort ab,

wäscht 5- bis 6mal mit k. konz. HCl und trocknet auf Thonplatten, dann mehrere Tage im Exsikkator über CaO oder NaOH, pulvert und verjagt den Rest der HCl bei 80°. Gibt man $PbCl_4$ zu NH_4Cl, so mengt sich dem Doppelsalz NH_4Cl bei. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 103). Das Trocknen bei 80° ist nicht unbedenklich, weil schon bei 120° völlige Zers. eintritt. Es ist unnötig, wenn mit A. gewaschen wird. FRIEDRICH (511). — Citronengelbes kristallinisches Pulver. Das völlig trockne ist in luftdicht schließenden Flaschen lange unzers. haltbar. — Schwaches Erwärmen färbt kräftig orange; Zers. erst über 120°. — L. in wenig W. schwach gelb. Die Färbung verschwindet nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, unter Abscheidung von $PbCl_2$ und Entw. eines Geruchs nach Cl_2O (aus dem abgespaltenen wirksamen Cl). Die gelbe Lsg. wird durch mehr W. klar braun (in Lsg. $Pb(OH)_4$ oder $PbO(OH)_2$?) und scheidet sehr bald nach und nach braunes PbO_2 aus. Als solches wird ziemlich das gesamte Pb erhalten, wenn das feste Salz mit größern Mengen W. zers. wird; die Menge des PbO_2 wechselt, je nachdem das W. schnell oder nach und nach zugegeben wird. Die Zers. der wss. Lsg. wird beschleunigt durch Alkalihydroxyde, $NaC_2H_3O_2$ und $(NH_4)C_2H_3O_2$. Beim Erwärmen mit Alkalichloridlsg. entsteht $PbCl_2$. — Völlig trocknes NH_3 verändert nicht; bräunt bei Ggw. von W. unter Ausscheidung von PbO_2. Konz. HCl zers. nicht; konz. KBr- oder KJ-Lsg. fast augenblicklich unter Abscheidung von Br oder J. Eisessig und Ae. zers. nicht. A. zers. unter B. von Aldehyd. [S. dagegen Darst. 1. von a).] H. Pyridinchlorhydrat löst ohne Cl-Entw., anscheinend zu $5C_5H_5N.HCl,2PbCl_4$. CLASSEN u. ZAHORSKI (104, 106, 109). [S. a. die Eigenschaften von a).]

		CLASSEN u. ZAHORSKI.			
NH_4	9.45	9.28	9.18	9.31	9.22
Pb	42.85	42.67	42.72	42.71	42.60
Cl	47.70	46.89	46.68	46.94	46.85
$(NH_4)_5Pb_2Cl_{13}$	100.00	98.84	98.58	98.96	98.67
wirksames Cl	14.68	14.71	14.59	14.51	14.60

Die beiden ersten Analysen sind von einer andern Darst. wie die beiden letzten. CLASSEN u. ZAHORSKI (103).

C. *Bleinitratchlorid* [?]. — Ueber die mögliche B. beim Lösen von $PbCl_2$ in wss. $Pb(NO_3)_2$ s. S. 334.

IV. Blei, Chlor und Schwefel bzw. Selen. A. *Bleisulfidchloride.* a) *Das System PbS-$PbCl_2$.* — Das Erstarrungsdiagramm der Schmelzen weist keine Verb. und keine Mischkristalle auf. Eutektikum bei 22 % PbS und 441°. Aus den Schmelzen dest. PbS in feinen Kristallen ab. Der Schmp. des $PbCl_2$ (499°) sinkt bei Zusatz von PbS bis 20 % (442°) und steigt dann ständig bis 1006° (PbS). Die Schmelzen mit 0 bis 20 % PbS sind dunkelgelb bis grünlich, von blättriger Struktur, die an PbS reichern grau bis blaugrau, von 40 % ab mit der Farbe des natürlichen Bleiglanzes. Das Eutektikum zeigt bis 50 % PbS außer dem primären PbS-Kristall federförmige Ausläufer von PbS, während bei 60 bis 98 % PbS dieses spärlich oder nicht in der hellgrauen eutektischen Grundmasse auftritt. Seigern von PbS ist schon makroskopisch erkennbar. W. TRUTHE (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 162).

b) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — 1. Die Lsg. eines Bleisalzes, z. B. $PbCl_2$, gibt mit H_2S-W. im Gemisch mit HCl einen zunächst gelbroten, dann roten Nd. (mit etwa 56 % PbS und 44 % $PbCl_2$ = $3PbS,2PbCl_2$). Er schwärzt sich durch überschüssiges H_2S-W., durch sd. W. und durch KOH. HÜNEFELD (*J. prakt. Chem.* 7, (1836) 27). — 2. H_2S erzeugt in der Lsg. von 0.5 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 100 T. W., die mit 10 T. HCl (D. 1.168) versetzt ist, einen karmesinroten Nd.; in der Lsg. von 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 112 T. W. + 14 T. eines Gemisches von 2 T. konz. HCl und 1 T. HNO_3 erst nach einiger Zeit

einen zunächst gelbroten, dann zinnoberfarbenen körnigen Nd. Er ist eine Verb. von $PbCl_2$ mit Bleipolysulfid. Beim längeren Durchleiten von H_2S wird er nacheinander karmesinrot, braun und schwarz. Sd. W. zieht viel $PbCl_2$ aus und läßt ein braunrotes lockeres Pulver zurück, das beim Erhitzen im Rohr S und H_2S entwickelt und zu einer braunen M. schm. REINSCH (*Repert.* **56**, (1837) 183; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 130). — 3. Beim Digerieren von frisch gefälltem PbS mit $PbCl_2$-Lsg. entsteht eine gelblichrote Verb., die h. W. allmählich, überschüssiger H_2S vollständig in PbS verwandelt. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1901) 680). — 4. Behandelt man 3 g Bleiglanz mit mehr als 15 ccm starker HCl, bis sich reichlich H_2S entw., und versetzt schnell mit W., so fällt, zuweilen nach weißem $PbCl_2$, die hellrote Verb., die durch überschüssiges W. in PbS übergeht. LENHER (682).

c) Pb_2SCl_2. — Ist der rotbraune Nd., der nach dem gelben und rotgelben, vor dem schwarzen beim Einleiten von H_2S in mit HCl versetzte verd. Bleilsg. entsteht. — W., Säuren und Alkalien zers. Letztere färben erst schwarz und verwandeln darauf schnell in eine weißflockige Masse. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **114**, (1892) 299).

		PERMENTIER.		
Pb	80.0	79.9	80.1	80.2
S	6.2	6.4	6.3	
Cl	13.8	13.8	13.7	
Pb_2SCl_2	100.0	100.1	100.1	

d) $Pb_4S_6Cl_2$. — Ist nicht als $4PbS,S_2Cl_2$, sondern als $3PbS_2,PbCl_2$ aufzufassen [s. Bildungsweise 2.]. — 1. Man mischt 1 T. k. gesättigter $PbCl_2$-Lsg. (1:100) mit 1.5 T. der Lsg. von 4 g $Na_2S_2O_8,5H_2O$ in 100 ccm, bringt in den etwa 0.5 cm weiten Raum zwischen zwei in einander gestellten Bechergläsern, deren inneres mit Eis gefüllt ist, setzt dem Sonnenlicht aus, wobei bald eine rötliche Trübung, nach einigen Stunden ein roter Ueberzug an der Innenwand des äußern Glases entsteht, filtriert im direkten Licht, wäscht mit eiskaltem W. und trocknet mit abs. A., Ae. und in der Leere über H_2SO_4. Besonders wirksam ist Licht von kurzer Wellenlänge. — 2. Zu überschüssiger k. $PbCl_2$-Lsg. wird allmählich sehr verd. Ammoniumpolysulfidlsg. gesetzt. — Mennigrot. Geht wesentlich über 0° und im Dunkeln in PbS über. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* **37**, (1904) 249).

		HOFMANN u. WÖLFL. nach (1)	
Pb	75.87	75.85	75.17
S	17.63	18.02	
Cl	6.50	5.59	
$Pb_4S_6Cl_2$	100.00	99.12	

B. *Bleisulfatchlorid.* — Bildet sich aus $PbSO_4$ und NaCl-Lsg. MATTHEY. [8. 302.]

C. *Bleiselenidchlorid.* — [Formel nicht angegeben.] — 1. Aus amorphem schwach erhitztem PbSe durch PCl_3-Dämpfe. — 2. Man leitet in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit HCl beladenen N, bis $PbCl_2$-Kristalle auftreten, und dann H_2Se. — Nach (1) purpurrot; nach (2) langsam dunkelweinroter Nd., der sich auf porösem Porzellan bei niedriger Temp. trocknen läßt. Hitze, sd. W., H_2Se, sowie KOH und $Na_2S_2O_8$ in konz. Lsg. verwandeln in schwarzes PbSe. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 723; *Compt. rend.* **130**, (1900) 1131).

V. Blei, Chlor und Fluor. A. *Bleifluoridchloride.* a) *Das System.* — Die Erstarrungskurve ergibt die Verbb. $PbFl_2,PbCl_2$ und $4PbFl_2,PbCl_2$. Die Kurve der primären Kristallisation sinkt vom Erstarrungspunkt des $PbCl_2$ (495°) auf Zusatz von $PbFl_2$ bis zu einem eutektischen Punkte bei 454° und etwa 16 Mol.-% $PbFl_2$, steigt zu einem Höchstpunkt bei 601° und 50 Mol.-% $PbFl_2$, sinkt zu einem zweiten eutektischen Punkte bei 554° und 75 Mol.-% $PbFl_2$, steigt langsam bis zu einem deutlichen Knickpunkt bei 570° und 80 Mol.-% $PbFl_2$ und darauf steil bis zum Erstarrungspunkt des $PbFl_2$ (824°). Die Grenzen der Mischbarkeit in festem Zustande liegen bei 3, 48 und 56.5 Mol.-% $PbFl_2$. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) I, 172; *Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 146).

b) PbFlCl. — s. a. unter a). — 1. Fällen von wss. NaFl durch sd. wss. $PbCl_2$. BERZELIUS. — 2. Fällen der Lsg. von 2 T. NaFl und 3 T. NaCl durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. BERZELIUS. — 3. Aus der durch fortgesetztes Kochen erhaltenen Lsg. von $PbFl_2$ in sehr konz. NH_4Cl-Lsg. bei langsamem Erkalten. Reinigen [durch Waschen mit sehr verd. NH_4Cl-Lsg., Abzentrifugieren und Trocknen?]. Ausbeute gering. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 350). — 4. Aus der Mutterlauge von (3) durch W. in großem Ueberschuß. FONZES-DIACON. — Nach (1) und (2) weißes amorphes Pulver, BERZELIUS; auch nach (4); nach (3) perlmutterglänzende Blättchen des tetragonalen Systems. FONZES-DIACON. — Schm. [bei 601°, SANDONNINI] ohne Zers. Wl. in W.; der Rückstand bewahrt die Zus. Ll. in HNO_3. BERZELIUS. — 100 g W. lösen bei 0° 0.0211 g, 18° 0.0325, 25° 0.0370, 100° 0.1081; mehr bei Ggw. kleiner Mengen HCl oder Essigsäure. Praktisch unl. in (selbst sehr verd.) $PbCl_2$-Lsg. Daher zur Best. des Fl brauchbar. G. STARCK (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 173).

c) $Pb_5Fl_8Cl_2$. — s. unter a). — Schm. unter Zers. SANDONNINI.

B. *Ammoniumbleifluoridchlorid* (?). — Aus NH_4Cl und $PbFl_2$ nicht zu erhalten. [Siehe A, b).] FONZES-DIACON.

Blei und Brom.

I. Bleibromide. A. PbBr. *Blei(1)-bromid. Bleisubbromid, Bleimonobromid.* — Aus Pb_2O und Aethybromiddampf bei 261° viel langsamer als PbJ durch CH_3J. Zur Darst. des C_2H_5Br nimmt man chem. reines KBr, A. und H_2SO_4, behandelt das Destillat mit verd. Na_2CO_3-Lsg. und mehrere Male mit W., schüttelt wenigstens 4 oder 5 mal mit konz. H_2SO_4, mehrere Male mit verd. NaOH und zuletzt mit W., trocknet über $CaCl_2$ und fraktioniert über P_2O_5. Zur Darst. des Pb_2O wird ein inniges Gemisch von 5 g PbC_2O_4 mit 2 bis 3 g gepulvertem SiO_2 bei höchstens 340° und höchstens 5 cm Druck zers. Der App. ist derselbe wie bei PbJ. Das C_2H_5Br wird durch $CaCl_2$ getrocknet. Dauer der Dest., bei der 5 ccm Destillat in 65 Min. gesammelt werden, etwa 2 1/2 Stdn. Bei 258° ist die Rk. zu träge; bei 262° fängt Zers. des C_2H_5Br unter Gasentw. an, sodaß sich $PbBr_2$ bildet. Nach der Dest. wird der das Destillat aufnehmende Behälter mit fl. NH_3 gekühlt, der App. teilweise leer gepumpt, der Kühler abgeschm. und das Pumpen bis 1 mm Druck fortgesetzt. Gewöhnlich enthält das PbBr 0.3 bis 0.5% nichtflüchtiges C-Prod. — Grau. Trockne Luft oxydiert sehr langsam, feuchte schneller. Erhitzen (2 Stdn.) auf 370° in der Leere zers. unter Hellerwerden und B. von $PbBr_2$. Löslichkeit bei 25° 0.4 Milli-Aeq./l (wahrscheinlich etwas zu hoch) aus dem Widerstand der gesättigten Lsg. von 22 Ohm. Br-W. wird langsam, schnell bei 50° entfärbt. HNO_3, Essigsäure usw. zers. sofort in Pb und $PbBr_2$. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **113**, (1918) 249).

					Denham.						Mittel
Pb	72.16	72.5	71.7	71.6	72.5	72.5	71.7	71.8	72.6	71.9	72.09
Br	27.84	28.0	28.4	27.5	27.3	28.4	28.2	28.0	28.0	27.9	27.97
PbBr	100.00	100.5	100.1	99.1	99.8	100.9	99.9	99.8	100.6	99.8	100.06

B. $PbBr_2$. *Bleibromid, Bleidibromid, Plumbobromid.* a) *Wasserfrei.* — *α*) *Bildung und Darstellung.* — 1. Aus Pb und Br. Beim Erhitzen von Pb in Br-Dampf tritt ein schwaches Leuchten auf. J. A. Wilkinson (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 701). Man setzt zu starkem A., der Pb bedeckt, nach und nach Br (starke Erwärmung!), vervollständigt die Auflösung durch Zusatz von wenig konz. HBr und stellt die Lsg., D. 1.8, 3 bis 4 Monate über $CaCl_2$ oder gebrannten Kalk. Th. Hjortdahl (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1878, No. 9, 8). Aus den Elementen Bildungswärme (fl. Br) 64.45 WE., Thomsen (*Thermochem. Unterss.* **3**, 337); 66.3, Berthelot (*Thermochim.* **2**, 339); 69.5 (freie Bildungsenergie 64.7, aus der Löslichkeit 62.3), aus der EMK. (1.399 Volt) der Kette $Pb/PbBr_2$ (gesättigte Lsg.) /Br (fl.) bei gewöhnlicher Temp., M. de Kay Thompson (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 731); (aus dem Unterschied der Lösungswärmen von PbJ_2 und $PbBr_2$ in NaOH und alkal. Natriumtartratlsg.; in guter Uebereinstimmung mit der Theorie) 66.35, H. Braune u. F. Koref (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 183); ber. aus der des $PbCl_2$ 67.1, P. Günther (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199); aus der Polarisation geschm. Ketten bei 389° bis 700° 73.5 bis 89.5, bei 452° für festes 78.58, bei 474° für fl. 75.01, V. Czepinski (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 254; *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 315), zwischen 450° und 650° 76.18, R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 287); aus der festen Kette Pb | $PbBr_2$ | C (gesättigt mit Br-Gas) [s. Elektrisches] zwischen 60° und 162° 71.6 (Bildungsaffinität bei 60° 62), M. Katayama (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 566), R. Lorenz u. M. Katayama (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 119); bei 498° bis 600° 71.5. R. Lorenz u. M. G. Fox (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 121). Freie Gesamtenergie bei 430° bis 480° el. 69.5 WE., thermodynamisch 70, bei 490° bis 800° 64.5 bzw. 68.3. O. H. Weber (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1899) 333). — 2. Elektrolyse von KBr-Lsg. mit Pb-Anode. In gesättigter Lsg. dichter gelblichweißer Nd. Bei hoher Stromdichte tritt (kleine Drahtelektroden, 6 Amp.) an den Elektroden [bei Wechselstrom?] ein schwaches bläulichweißes Leuchten auf. Wilkinson (695, 698). — 3. Aus PbO und HBr. PbO mit Br-W. bildet zugleich PbO_2. [Aeltere Angaben.] Rein: Man krist. reinstes $Pb(NO_3)_2$ des Handels um, wäscht die besten Kristalle, löst in W., macht stark salpetersauer, scheidet elektrol. PbO_2 auf Pt ab, wäscht, trocknet, führt durch sorgfältiges Erhitzen völlig in PbO über, löst in reiner HBr (aus den Elementen), dampft überschüssiges HBr ab und krist. den Nd. aus wss. Lsg. mehrmals um. R. S. Norris (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 190). Neutralisationswärme 19.71 WE. ohne Fällung, 25.75 mit. Thomsen (**1**, 387). — 4. PbO und NH_4Br werden gepulvert mit einander zerrieben und einem starken Drucke ausgesetzt. Oechsner de Coninck u. L. Arzalier (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 800). [S. a. S. 196.] Es entsteht jedenfalls Oxybromid. Nernst (*Theoret. Chem.*, 5. Aufl., 473). — 5. Aus PbO oder Pb_3O_4 und S_2Br_2-Dampf wie $LaBr_3$ [ds. Handb. VI], am besten bei 700° mit dünner Oxydschicht oder unter Neigen des Rk.-Rohres, sodaß das Gemenge von $PbBr_2$ und Oxyd in dünner Schicht fließt. Unter 300° wird eine geringe Menge Oxyd infolge Einschlusses durch die Schmelze nicht angegriffen. Barre (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 438). — 6. Methylenbromid wird mit dem 15- bis 20fachen Vol. W. und überschüssigem PbO oder $PbCO_3$ mehrere Stunden lang auf 140° bis 150° erhitzt. A. Jeltekow (*Ber.* **6**, *Korresp.*, 558; *J. B.* **1873**, 301). — 7. Aus PbS und Br oder HBr. [Näheres S. 284, 285.] — 8. Aus PbJ_2 und Br mit der Entw. von 22 WE. auf 1 Mol. Berthelot (*Compt. rend.* **86**, (1883) 628).

— 9. Fällen eines Bleisalzes mit HBr oder, BALARD, KBr in Lsg. Aus äq. Mengen $Pb(NO_3)_2$ und KBr unter wiederholtem Auslaugen mit W. und Waschen auf dem Filter. C. L. VON ENDE (*Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lsgg., Dissert., Göttingen* 1899; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 158). Rein und trocken: Man fällt wss. $Pb(NO_3)_2$ mit etwas überschüssiger wss. HBr, trocknet durch Zentrifugieren, wäscht, löst in h. konz. HBr, fällt durch Verdünnen mit W., wäscht durch Dekantieren mit eiskaltem W., zentrifugiert, wiederholt dies fünfmal und trocknet im Vakuumexsikkator über geschm. KOH, dann durch Schmelzen in mit viel HBr beladenem N oder H. Dazu sättigt man eiskaltes W. mit synthetischem HBr, entfernt etwas überschüssiges Br durch $FeBr_2$ oder Fe, läßt N durch die Lsg. streichen und trocknet über geschm. $CaCl_2$; oder man sättigt H mit Br bei 44°, läßt über h. Pt streichen, trocknet durch geschm. $CaCl_2$ und mischt während des Schmelzens des $PbBr_2$ etwas N bei. Das $PbBr_2$ wird in diesem Gasstrom zunächst gelinde bis zur Entwässerung, dann allmählich stärker bis zum schließlichen Schmelzen erhitzt. Darauf läßt man abkühlen und N, zuletzt Luft durch den App. streichen. G. P. BAXTER u. TH. THORVALDSON (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1021, 1025); G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*ebenda*, 1034). Man fällt umkrist. $Pb(NO_3)_2$ durch umkrist. KBr, wäscht gründlich durch Dekantieren, zentrifugiert trocken und erhitzt in HBr nahe dem Schmp. BAXTER u. THORVALDSON (1023). — 10. Aus der k. Lsg. von $PbSO_4$ in KBr nach einigen Minuten als Nd., aus KBr-Lsg., die mit überschüssigem $PbSO_4$ erhitzt ist, beim Erkalten in Kristallen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 222). — 11. Aus $Pb_3(AsO_4)_2$ bei allmählichem Erhitzen von 200° bis unter den Schmp. und Verflüchtigungspunkt des $PbBr_2$ in einem mit HBr beladenen Luftstrom. W. CL. EBAUGH (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 496).

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Nach (9) weißes Kristallpulver, BALARD; nach (11) grauweiß, EBAUGH; aus $Pb(NO_3)_2$ und KBr zunächst kleine Sphärokristalle als bräunliche Trübung, dann Nadeln, die in sechseckige Tafeln übergehen, indem sie allmählich kleiner werden, sodaß schließlich Trichter übrig bleiben, die dem beim Wachsen der Kristalle entstandenen gleichen. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 11). Aus der Lsg. in h. W. weiße glänzende Nadeln. LÖWIG. Rhombisch bipyramidal. 0.5883 : 1 : 1.1833. Beobachtet c{001}, q{011}, u{012}, o{111}, i{112}, x{121}. Aus w. wss. Lsg. Kombination c, u, q, i, verlängert nach Zone [100]; nach (1) kürzer nach [100] entwickelte Kristalle von c, q, u, o, x und i. (011):(001) = *49° 48'; (001):(012) = 30° 37'; (111):(11$\bar{1}$) = 46° 22'; (111):(1$\bar{1}$1) = 55° 33'; (112):(001) = 49° 24'; (112):(012) = 40° 52'. Sehr vollkommen nach c spaltbar. Die Ebene der optischen Achsen ist {010}; a Achse 1. Mittellinie. HJORTDAHL. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipz. **1906**, I, 220). Perlmutterglänzend, isomorph mit $PbCl_2$. A. E. NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) No. 2, 4).] NH_4Br krist. aus $PbBr_2$ enthaltender Lsg. in Würfeln statt in den gewöhnlichen farrenkrautähnlichen Skeletten, KBr in Oktaedern statt in Würfeln. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 309, 312, *Fußnote* 1). Die NH_4Br-Würfel sind in stark doppelbrechende Sektoren geteilt. KBr zeigt keine Doppelbrechung. RETGERS (392). — D. nach scharfen Trocknen 6.6302, KARSTEN; $D.^{17.5}$ 6.611, KREMERS; $D.^0$ 6.676, $D.^{25}$ 6.669, $D.^{50}$ 6.644 (durch Verdrängung von Toluol im Pyknometer), G. P. BAXTER u. CH. F. HAWKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 270); D. 6.659. C. F. HAWKINS bei BAXTER u. GROVER (1046). [D. des geschm. s. unter 2.]

2. *Thermisches.* — Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 25° bis 0° 0.00010, bei 50° bis 25° 0.00009. BAXTER u. HAWKINS. — Spez. Wärme bei 16° bis 98° im Mittel 0.0533, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 129); wahre bei 190° bis 430° 0.0534, O. EHRHARDT (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 215); bei 190° bis 430° 0.0532, bis 440° 0.0709, bis 460° 0.1099, bis 480° 0.2055, WEBER (334); gegen den Schmp. hin höher, EHRHARDT; nicht; bei

199° bis 488° 0.0566, 488° bis 587° 0.0780. GOODWIN u. KALMUS (*Phys. Rev.* 28, (1909) 1). Mol.-Wärme 18.97, H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* 10, (1909) 634); mittlere zwischen —75° und —183° 17.0. H. BURSCHALL (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 341). — Wird weit unter dem Schmp. plastisch. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 722). Schm. [s. a. unter γ, 1.] in starker Hitze zu einer rothen Fl., BALARD, die wenn das Schm. unter Luftabschluß erfolgte, zu einer weißen hornähnlichen M. erstarrt. LÖWIG. Die über 600° dunkel gelbrote Schmelze wird während des Abkühlens und Erstarrens honiggelb, schließlich farblos. WEBER (330). Die erstarrte Schmelze sieht wie die von $PbCl_2$ [S. 327] aus. TUBANDT u. EGGERT (218). Die dunkelrote Schmelze wird bei 470° bis 460° fest und gelb (klar), bleibt so bis 400° bis 390°. Bis zu dieser Temp. manchmal breiig. Dann beginnt die Kristallisation. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 252). Schmp. 363°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULUS (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 360); 366°, C. SANDONNINI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 145); 367°, R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* 63, 109; *C.-B.* 1908, II, 671); 368°, G. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 962); 370°, K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 1; *Z. Kryst.* 45, (1908) 609), F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 527); 373°, C. TUBANDT u. G. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* 110, (1920) 219); 488°, GOODWIN u. KALMUS; 480°, A. HELFENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 255); 490°, EHRHARDT, WEBER (359); aus der spez. Wärme 499°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 278). Mol. Schmelzwärme 5.101 WE., WEBER (333); 4.515, EHRHARDT, CZEPINSKI (255); 3.65. GOODWIN u. KALMUS. Tropfengewicht des geschm., bezogen auf W. von 0°, 143. S. MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 410). Viskosität bei 372° 0.1019. R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* 59, (1907) 17). D. des geschm. zwischen 600° und 800° 6.175 —0.00145 t. R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 468). [D. der Mischung mit KBr s. unter Pb und K.] — Siedet bei 918° bis 920° unter Sublimation und Zers., WEBER (330); bei 921°, HELFENSTEIN; nicht vor dem Lötrohr. TH. CARNELLEY u. W. CARLTON-WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 283). — Sendet in der Hitze keine $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen aus. A. T. WATERMAN (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 225).

3. *Optisches* und *Magnetisches*. — [S. a. unter γ, 1.] — Stark lichtbrechend. HJORTDAHL. Ultraviolettes Licht bewirkt das Aussenden el. Ladungen, mehr als bei $PbCl_2$, weniger als bei PbJ_2, mit der Zeit schnell abnehmend. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1913) 592). — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.525$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.095$ (bei 20°, 2409 g/l, Feldstärke rd. 10000). ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245).

4. *Elektrisches*. — DE. 4.89, nach dem Schm. und Erstarren, wohl weil Zers. eingetreten ist, 18.78. A. LENERT (*Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 1051; *C.-B.* 1911, I, 380). Sie nimmt nach GRÄTZ u. FROMM (*Wied. Ann.* 54, (1895) 636) mit wachsender Wellenlänge zu, und zwar

λ	100	122.3	130.4	180.0
DE.	41.79	42.94	43.7	48.64

— Leitet el. im pulverförmigen und geschm. Zustande. W. HAMPE (*Ber.* 21, (1888) 161). Das feste leitet wie $PbCl_2$ [S. 328] rein elektrol. Anodische Stromausbeute bei 243° an Ag die ber. TUBANDT u. EGGERT (230). In k. gepreßten Stücken leitet, besonders bei weniger hohen Tempp., kristallinisches besser als amorphes (z. B. bei 175° L = 0.266 gegen unmeßbar klein, bei 234° 3.444 gegen 0.105, bei 270° 11.50 gegen 0.504, bei 321° 43.36 gegen 12.25). Nach Erhitzen auf 320° leiten beide (infolge mol. Umlagerungen?) besser, krist.

besonders bei tiefern, amorphes besonders bei höhern Tempp. (z. B. bei 316° 38.25 gegen 11.72, bei 273° 12.70 gegen 2.030, 234° 0.692 gegen 0.191; nach Sinken der Temp. auf 118° bei erneutem Erhitzen auf 176° 2.704 gegen unmeßbar klein. ROSENTHAL (717, 721). Die spez. Leitfähigkeit des gepulverten und zu Pastillen gepreßten ist etwa 7.4×10^{-8} reziproke Ohm. Sie wird [vgl. dagegen $PbCl_2$, S. 329] durch vorheriges Schm. in Bromdampf kaum erköht. Geringe Verunreinigung mit KBr beeinflußt sie merklich. [S. a. unter Pb und K, Na.] R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig* **1919**; *Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 80, 83). Pulverisiertes und fest gestampftes gibt zwischen 185° und 325° einen von 4 auf 210 wachsenden Ausschlag. Polarisation wird bei 260° mit $1^1/_2$ bemerkbar und wächst bei der oberen Temperaturgrenze auf 3. E. WIEDEMANN (*Pogg.* **154**, (1874) 318, 338; *J. B.* **1875**, 109). [S. a. GOCKEL auf S. 118.] Bei der Elektrolyse des festen wächst das Pb schneller als bei $PbCl_2$ in einzelnen Dendriten zur Anode hinüber. An dieser verflüssigt sich gelbes AgBr und wächst mehr oder weniger weit in das $PbBr_2$ hinein. TUBANDT u. EGGERT (230). — Spez. Leitfähigkeit des geschmolzenen 1.030 recipr. Ohm. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] **24**, (1915) I, 616). Die Leitfähigkeit bleibt bis hinab zu 300° (also 150° unter Schmp.), CZEPINSKI (253). Der spez. Widerstand wächst (Hg = 1) von 2700 bzw. 2100×10^8 bei 0 auf 316 bzw. 327×10^8 bei 4000 Atm. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 329). Innere Reibung (η) und spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ bei verschiedenen Tempp. nach R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* **59**, (1907) 17, 244).

t°	372	382	392	402	412	422	432
η	0.1019	0.08800	0.08060	0.07470	0.06970	0.06535	0.06133
$\varkappa$	0.5397	0.6115	0.6479	0.6842	0.7202	0.7557	0.7900

t°	442	452	462	472	482	492
η	0.05745	0.05384	0.05035	0.04700	0.04380	0.04073
$\varkappa$	0.8239	0.8570	0.8900	0.9220	0.9530	0.9835

— EMK. der festen Kette Pb | $PbBr_2$ | C (gesättigt mit Br) bei 60° bis 162° 1.138 + 0.00065 (60-t). M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 566). Die Wärmetönung der stromliefernden Rk. Pb + 2AgBr beträgt 19.2 WE. R. LORENZ u. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem* **62**, (1908) 119). EMK. der geschm. Kette Pb | PBr_2 | Br_2 bei 490° bis 800° $E_t = 1.0571 - 0.000500\ (t - 490)$, WEBER (359); zwischen 367° und 460° $= 1.0945 - 0.000714\ (t - 367)$. LORENZ u. FOX. Die EMK. der geschm. Kette Zn | $ZnBr_2$ | $PbBr_2$ | Pb ist bei 434° bis 593° gleich dem Unterschiede derjenigen von Zn | $ZnBr_2$ | Br_2 und Pb | $PbBr_2$ | Br_2. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 285). EMK. der Kette Pb | $PbCl_2$ | 0.01KCl | 0.01KBr | $PbBr_2$ | Pb bei 23.1° 0.0062 Volt, freie Energie 304.6 cal., Wärmetönung 3560 cal. A. KLEIN (*Z. physik. Chem.* **36**, (1901) 360). [Polarisation und Schmelzflußelektrolyse s. a. S. 118, 134 und Nachträge.]

γ) Chemisches Verhalten. 1. *Reaktion; Licht; Wärme.* — Das in trocknem HBr geschm. ist neutral. BAXTER u. GROVER (1038). — Tageslicht färbt zuletzt fast schwarz, NORRIS (*Ann.* **117**, (1861) 189), H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 209); wohl infolge einer Dissoziation in Pb und Br. Das reine wird schnell dunkel, gleichgültig ob in trocknem O oder H. Auch geschm. dunkelt schnell. Unter W. zeigt sich Dunkelfärbung erst nach mehreren Tagen. Das schwarze Prod. zeigte in einem Falle einen Verlust von 2 bis 4 % Br und enthielt etwas Pb, das in einem andern Fall durch längere Exposition oxydiert war. R. S. NORRIS (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 189 [II]). Zers. sich am Licht, nicht beim Schmelzen in neutraler Atm. oder in Br oder H enthaltendem HBr. BAXTER u. GROVER (1035). — Stößt beim Schm. an der Luft wenig weiße Nebel aus und erstarrt dann zu gelbem Bleioxybromid. BALARD. Zers. sich beim Einschmelzen im Rohr, besonders bei Nachfüllen von frischem, leicht unter Entw. von Br und Aufnahme von O, am stärksten bei 918° bis 920° (Sdp.). WEBER (330). Zers. sich merklich beim Erhitzen

in der Leere und schon an der Luft. Schm. dagegen in Bromdampf zu einer völlig klaren rotbraunen Fl., aus der es schwach gelblich erstarrt. KETZER (83).

2. *Wasserstoff; Wasser; Alkalihydroxyde.* — H reduziert unvollständig [vgl. $PbCl_2$, S. 331]. EBAUGH (497). — Wl. in k. Wasser, leichter l. in h. W. oder in HNO_3, HCl oder Essigsäure enthaltendem. LÖWIG. Vollständig l. nur unter Zusatz von 1 oder 2 Tropfen HNO_3. NORRIS (II). L. in W. bei 11° etwa 5 g/l, G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1302 [I[a]]; III, 115); bei gewöhnlicher Temp. etwa 9 g/l, BAXTER u. GROVER (1038); bei 19.96° 834 mg/l oder 45.4 mg-Aeq./l; oder 1 g in 120 ccm gesättigter Lsg. Diese enthält 5 % undissoziiertes $PbBr_2$ und hat bei 19.96° die Leitfähigkeit 0.03692. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, 521; *Habilitationsschr., Leipz.* 1903; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 245). Die gesättigte wss. Lsg. enthält bei 25.20° 26.28 Millimol/l. Sie ist [wie $PbCl_2$, S. 332] weitergehend nach $PbBr^{\cdot} + Br'$ als nach $Pb^{\cdot\cdot} + Br'$ dissoziiert; enthält 1.06 Millimol/l $PbBr_2$, 9.19 $PbBr^{\cdot}$, 16.03 $Pb^{\cdot\cdot}$ und 41.25 Br'. Dissoziationskonstante für die erste Stufe 0.0003790 k_{Br}, für die zweite 0.00002727. VON ENDE (159). Löslichkeit und D_0. der Lsgg. (Mittel aus je 2 Bestt.; Löslichkeit bei 100° aus der Kurve extrapoliert) nach D. M. LICHTY (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 471, 474):

t°	mg-Mol. in 100 ccm		g Salz in 100 ccm		$D_{\cdot 0}$ [oder $D_{\cdot 4}$?]
	Lsg.	W.	Lsg.	W.	
0	1.241	1.241	0.4554	0.4554	1.00433
15	1.987	1.989	0.7285	0.7305	1.00530
25	2.646	2.655	0.9701	0.9744	1.00608
35	3.577	3.603	1.3124	1.3220	1.00598
45	4.705	4.760	1.7259	1.7457	1.00593
55	5.731	5.827	2.1024	2.1376	1.00455
65	6.859	7.016	2.5161	2.5736	1.00282
80	8.819	9.113	3.2350	3.3430	1.00003
95	11.386	11.890	4.1767	4.3618	0.99946
100	12.40	12.94	4.550	4.751	

Die Löslichkeit bei 0° ist größer als die des PbJ_2 bei 100°, die bei 35° praktisch gleich der des $PbCl_2$, die bei 95° um etwa $^1/_3$ größer als die des $PbCl_2$. LICHTY (473, 474). Löslichkeitsprod. 8.46×10^{-6} aus der EMK., stark abweichend bei Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1906). — Leitfähigkeit s. oben und S. 116. — Das trockene in HBr geschm. $PbBr_2$ hydrolysiert beim Lösen in W. und liefert ziemlich viel unl. basisches Salz. Eine klare Lsg. wird bis auf sehr wenig schwarzen Rückstand (C und SiO_2) durch Zusatz von etwas Essigsäure oder HNO_3 erhalten. BAXTER u. THORVALDSON (1023); BAXTER u. GROVER (1034, 1039). — Die Lsg. gibt merkliche Mengen Br oder HBr erst beim Destillieren mit ziemlich viel HNO_3 ab. Z. B. werden aus einer Lsg. von 4 g $PbBr_2$ in 1200 ccm W. bei Zusatz von 9.65 ccm konz. HNO_3 in 25 ccm einer vorgelegten Na_2CO_3-Lsg. 0.150 mg AgBr gef. BAXTER u. GROVER (1039). — L. in Natriumhydroxyd. BRAUNE u. KOREF. KOH zers., wobei zunächst ein Oxybromid [wie bei $PbCl_2$, S. 333] entsteht. A. DITTE (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1182; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 133).

3. *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — NH_3 wirkt beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr nicht. G. ANDRÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 18 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 114 [III]). — NO_2 greift bei

gewöhnlicher Temp. nicht an, V. THOMAS (*Thèse de doctorat*; *Compt. rend.* **126**, (1898) 1352); verwandelt das schm. sehr langsam und unvollständig in ein Oxybromid. V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1091; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 223). HNO_3 entwickelt aus dem gepulverten Br; konz. H_2SO_4 daneben HBr, zers. geschm. erst beim Kochen. BALARD. — L. in $(NH_4)NO_3$, langsam in k., schnell in w. Lsg. WITTSTEIN. — Die Löslichkeit in 0.04 n. KNO_3 + 0.01 n. HNO_3 ist etwas größer als in 0.051 n. HNO_3 (Zunahme 3.97 gegen 3.76 Millimol.), ähnlich wie bei $PbCl_2$. VON ENDE (161).

4. *Halogenverbindungen.* — HCl wandelt beim Kochen vollständig in $PbCl_2$ um. Umkehrbare Rk. V. THOMAS (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1234). Löslichkeit in NH_4Cl wie in NH_4NO_3. WITTSTEIN. Bei Ueberschuß von NH_4Cl (24 g : 4 g $PbBr_2$ in 500 W.) entsteht reines $PbCl_2$, sonst Mischsalz. THOMAS (1235). — L. in HBr ($^1/_2$ Aeq./l) 1.25 g/l bei 11°. Neutralisieren dieser gesättigten Lsg. mit PbO entwickelt 14 WE. ANDRÉ (I[a]; III, 115). Die k. gesättigte wss. Lsg. wird durch verd. HBr (1 Aeq. in 2 l) gefällt. Mischt man die Lsgg. gleicher Aeq., so zeigt sich erst nach einiger Zeit Erwärmung unter B. von Kristallen. K. Br-Lsg. von gleicher Konz. fällt nicht. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, (1883) 294). Swl. in HBr, die sich wie HCl zu $PbCl_2$ [S. 336] verhält. Setzt man zu der bei 10° gesättigten wss. $PbBr_2$-Lsg. (etwa 6 g) allmählich HBr, so fällt zunächst $PbBr_2$, löst sich dann aber wieder, zuletzt in beträchtlichen Mengen, sodaß, wenn auf 100 g W. 72 g HBr kommen, 1 kg der Fl. von D. 2.06 550 g $PbBr_2$ enthält (beim Erwärmen mehr) [vgl. b)]. Sobald die Konz. an HBr so groß geworden ist, daß sich das in HBr außerordentlich ll. $5PbBr_2,2HBr,10H_2O$ [s. D, a)] bilden kann, reichert sich die Lsg. an $PbBr_2$ sehr schnell an. A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 719). — L. in NH_4Br-Lsg. zu den verschiedensten Verbb., ANDRÉ (*Compt. rend.* **96**, (1883) 436; *Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, (1886) 408); zu $(NH_4)Pb_2Br_5$ und $(NH_4)_2PbBr_4$. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 351). [S. a. unter Pb, Br und N.] Viel weniger l. in KBr als PbJ_2 in KJ, CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 126), viel weniger in verd. als in konz. KBr-Lsg. HERTY (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 103 [II]). Die gesättigte Lsg. in 0.5 n. KBr reagiert (gegen Lackmus) gerade noch merklich sauer. VON ENDE (156). Die Löslichkeit steigt durch geringe Mengen HNO_3 langsamer [s. dagegen $PbCl_2$, S. 334] als deren Konz., bei 0.001 n. HNO_3 um 0.31 Millimol., bei 0.01 n. um 1.07, bei 0.051 um 3.76, oder um 1.18, 4.07 und 14.31 %, vermutlich unter B. komplexer Verbb., z. B. von $Pb(NO_3)_2,PbBr_2$, das dissoziiert ist zu $(PbNO_3.PbBr_2)^{\cdot}$ und $NO_3{}'$. VON ENDE (161). — HJ greift schnell an und setzt zu PbJ_2 um. V. THOMAS (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1236). NH_4J und KJ führen bei Ueberschuß in sd. Lsg. in $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$ und $K_4Pb_3J_{10}$, sonst in $Pb_3Br_2J_2$ über. E. FIELD (*Chem. N.* **67**, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 545). L. in KJ-Lsg. Ist diese einigermaßen konz., so krist. aus ihr $KPbJ_3,2H_2O$ [s. dieses]. HERTY (II, 84).

5. *Metallverbindungen.* — Glas wird beim Erhitzen angegriffen. CARNELLEY u. CARLTON-WILLIAMS. — $ZnSO_4$-Lsg. gibt mit überschüssigem $PbBr_2$ schnell, namentlich bei steigender Konz., $ZnBr_2$ und $PbSO_4$; z. B. liefert bei 15° eine anfängliche $ZnSO_4$-Lsg. mit 55.2 (220.8) g in 1 l eine Endfl. mit 8.03 (49.28) g $ZnSO_4$ und 66.64 (240.13) g $ZnBr_2$. Das Gleichgew. wird bald erreicht. Mit wachsender Temp. nimmt die rel. $ZnBr_2$-Menge zu unter Abnahme des $ZnSO_4$. So enthält die Endfl. bei 51° (100°) 23.94 (1.97) g $ZnSO_4$ und 256.30 (287.01) g $ZnBr_2$. Bequeme Darst. des $ZnBr_2$. Die Graden, die durch ihren Schnitt mit den Temp.-Kurven das Gleichgew. einer bestimmten Fl. angeben, sind parallel der durch tang $\alpha = ZnSO_4 : ZnBr_2 = 162 : 226$ festgelegten Richtung. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 223).

6. *Organische Verbindungen.* — Unl. in Benzol. A. P. N. FRANCHIMONT (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 1, (1883) 55). — Aethylamin (wasserfreies) bildet zunächst eine unl. Verb., die sich darauf löst. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 538). L. in Anilin. [Näheres bei $PbBr_2,2C_6H_5.NH_2$.] HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704). Zwl. in sd. Pyridin. WM. GOEBBELS (*Ber.* 28, (1895) 794). — L. in alkal.-amkal. Natriumtartratlsg. (z. B. 50 g Tartrat, 50 ccm NH_3 (D. 0.96), 50 ccm 10%ig. NaOH, 1000 W.). BRAUNE u. KOREF.

δ) *Zusammensetzung.*

			LÖWIG.	BABRE.
Pb	207	56.4	59.2	
2Br	160	43.6	40.8	43.48
$PbBr_2$	367	100.0	100.0	

Bleibt nach dem Schm. ein unl. Rückstand, so enthielt die zur Darst. verwendete HBr organische Verunreinigungen. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1027). — Gef. aus 0.4468 g $PbBr_2$ 0.4572 g AgBr (ber. 0.4576). LICHTY (470).

b) *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* — Aus h. 70%ig., mit $PbBr_2$ gesättigter HBr-Lsg. — Weiße seidenglänzende Nadeln. — [Keine Analyse.] A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 720).

c) *Kolloides.* — Beim Eintropfen des Fällungsmittels in Bleilsg. läßt sich kein klares Gel erhalten. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145).

C. $PbBr_4$ (?). *Blei(4)bromid, Bleitetrabromid, Plumbibromid.* — Kann nicht, wie $PbCl_4$ [S. 344] durch Elektrolyse von HBr zwischen Pb-Elektroden dargestellt werden. An der Anode bildet sich $PbBr_2$ neben Brom. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 778). — Entsteht nicht aus frisch bereitetem PbO_2, aq. durch rauchende HBr unter Kühlung; auch nicht aus $PbBr_2$, Br und HBr. H. FRIEDRICH (*Monatsh.* 14, (1893) 519). Der auf letztere Weise sich bildende dunkelrote sehr zersetzliche Körper reagiert wie eine Pb^{IV}-Verb. H. FRIEDRICH (*Ber.* 26, (1893) 1434). — Konnte aus der Aufschwemmung von $PbBr_2$ in HBr durch Br nicht erhalten werden. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 840).

D. *Bleibromwasserstoffsäuren.* a) $H_2Pb_5Br_{12},10H_2O$. — Man leitet HBr in die h. Lsg. von $PbBr_2$ in HBr, die überschüssiges $PbBr_2$ enthält, und läßt abkühlen. — Weiße Nadeln. [Keine Analyse.] DITTE (720).

b) *Blei(4)-bromwasserstoffsäure.* [?] — S. a. unter C. — Alkalisalze sind nicht darstellbar. Als K-Verb. konnte nur $K_3Pb_2Br_8.4H_2O$ erhalten werden. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 346). — Das Chinolinsalz besteht vielleicht. [S. unter Pb und C.]

II. Blei, Brom und Sauerstoff. A. *Bleioxybromide. Basische Bleibromide.* A[1]. *Blei(2)-Verbindungen allein.* a) *Allgemeines.* — Die Kurve der primären Kristallisation geschm. Gemische von $PbBr_2$ mit wachsenden Mengen PbO fällt von dem Erstarrungspunkt des $PbBr_2$ bei 368° bis zu einem eutektischen Punkte bei etwa 13 Mol.-% PbO und 349°, steigt dann bis 35 Mol.-% bei 475°, wo ein deutlicher Knick auftritt und sich ein Haltepunkt ausbildet, der bei 50 Mol.-% die längste Dauer hat, steigt weiter bis etwa 66.81 Mol.-% und 712°, fällt zum eutektischen Punkte mit 75 Mol.-% bei 700°, ergibt einen neuen Haltepunkt bei 80 Mol.-% und 741° und steigt schließlich auf 892°. Demnach bestehen die Verbb. PbO, $PbBr_2$ (schm. unter Zers.), $2PbO,PbBr_2$ und $4PbO,PbBr_2$, das unter Zers. (Unterschied von $4PbO,PbCl_2$) schm. Auch die Mikrophotographien zeigen die 3 Verbb. G. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 961).

b) $PbO,5PbBr_2$. — Vierstündiges Ueberleiten von HBr-Gas über erhitztes PbO und Abkühlen in dem Gas. Aus 0.1059 g PbO z. B. erhalten 0.1626 (ber. 0.1624). — HBr verändert nicht. E. A. ATKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 800).

c) $PbO,3PbBr_2$ [?]. — Sollte dies die Formel der von CROSS u. SUGIURA angenommenen Verbb. $Pb_7O_3Br_{11}$ und $Pb_4O_2Br_8$ [S. 375, 376] sein? PETERS.

d) $PbO.2PbBr_2$ [?]. — Sollte dies die Formel der von CROSS u. SUGIURA als $Pb_6O_3Br_7$ [S. 376] angegebenen Verb. sein? PETERS.

e) $PbO,PbBr_2$. — Entsteht durch Zers. mit W. nur aus den NH_4-Pb-Bromiden, die aus NH_4Br und PbO erhalten worden sind. Erhitzen mit wss. NaOH färbt zunächst gelblich und löst dann. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1504 [I]; II, 18; III, 114).

α) *Wasserfrei.* — 1. Man glüht $PbBr_2$ an der Luft, bis es keine weißen Nebel mehr entwickelt. BALARD. — 2. Erhitzen von Bleibromidcarbonat bis zur Austreibung des CO_2. LÖWIG. — 3. Man läßt $PbBr_2$ mit $Pb(C_2H_3O_2)$-Lsg. einige Tage unter Schütteln stehen. Das Filtrat enthält freie Essigsäure. BRANDES (*Ann.* **10**, (1834) 275). — 4. Aus dem nach (1) dargestellten γ) im Trockenschrank bei 100°. ANDRÉ (II, 17; III, 112). — 5. Man fällt $PbBr_2$-Lsg. mit KOH, wäscht mit k. W. und erhitzt auf 100°. ANDRÉ (I[a], 1302; III, 110). — Gelb, BALARD; gelbweiß, nach völliger Entwässerung bei 140° gelblich. Wird beim Erhitzen zitronengelb, rotgelb, dann braunrot, nach dem Erkalten wieder gelbweiß. Die Schmelze stößt dicke weiße Nebel aus und erstarrt beim Erkalten zu einer gelbweißen durchscheinenden perlglänzenden Masse. BRANDES. Bildungswärme aus den festen Bestandteilen PbO und $PbBr_2$ + 2.00 WE., aus der Lösungswärme + 12.00 WE. der Verb. nach (5) in mit $PbBr_2$ gesättigtem HBr bei etwa 10°. ANDRÉ (I[a], 1303; III, 116). — Gef. nach (3) bei Zers. durch Cl in der Hitze 94.92 % $PbCl_2$ (ber. 94.24). BRANDES. — Gef. 69.30 % Pb, 26.46 Br (ber. 70.16, 27.11), also nach (4) noch wasserhaltig. ANDRÉ.

β) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* Pb(OH)Br. — 1. $PbBr_2$-Lsg. wird mit NH_3 bis zum Alkalischwerden versetzt. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 437). Der aus gesättigter $PbBr_2$-Lsg. durch NH_3 frisch gefällte Nd. läßt sich durch eintägiges Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf mehr als 250° nicht in Kristalle überführen. ANDRÉ (II, 18). — 2. Aus Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und NaBr durch 12stündiges Erhitzen wie Pb(OH)Cl [S. 349]. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 188). — 3. Aus der Mutterlauge von $(NH_4)_6PbBr_8,H_2O$ beim Erhitzen mit überschüssigem W. auf 200° im geschlossenen Rohr. In der Fl. sehr wenige glänzende Blättchen, die nicht untersucht werden konnten. ANDRÉ (II, 17; III, 113). — U. Mkr. weiße lange Nadeln, STRÖMHOLM, feine. ANDRÉ. Nach (2) rhombisch bipyramidal; 0.7310 : 1 : 0.8043. Schwach gelbe, durchsichtige, diamantglänzende Prismen von m{110} und n{120} mit q{012}. $(110):(1\bar{1}0)$ = *72°20'; $(120):(\bar{1}20)$ = *68°44'; $(012):(0\bar{1}2)$ *43°49'; Ebene der optischen Achsen c{001}; durch m je ein Achsenbild sichtbar. D^{19}. 6.721. DE SCHULTEN. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipz.* **1906**, I, 297). — Schm. leicht, wird dabei rotgelb, nach dem Erkalten beinahe wieder weiß. STRÖMHOLM. Wird bei Rotglut wasserfrei und schm. Die Schmelze krist. beim Erkalten. W. greift weniger schnell als Pb(OH)Cl an. DE SCHULTEN; STRÖMHOLM.

		STRÖMHOLM.	DE SCHULTEN.
Pb	68.09	67.94	68.03
O	2.63		
Br	26.32	26.27	26.13
H_2O	2.96	2.84	2.99
Pb_2OBr_2,H_2O	100.00		

γ) *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* — 1. Eingießen der Mutterlauge von $(NH_4)_6PbBr_8,H_2O$ oder der für die Darst. dieses Salzes benutzten w. $(NH_4)Br$-Lsg. nach dem Digerieren mit PbO in viel k. W., oder drei- bis vierfaches Aus-

kochen jenes Salzes mit Wasser. ANDRÉ. — 2. Beim Erhitzen von $(NH_4)_6PbBr_8,H_2O$ mit viel W. im geschlossenen Rohr [auf 200°?] später als δ). — Nach (1) amorph; (2) feine Nadeln. ANDRÉ (I, 1504; II, 17; III, 113).

	Berechnet	nach		ANDRÉ. Gefunden (2)	
Pb	67.09	67.66		67.51	67.56
Br	25.93		25.75		

δ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Schießt zuerst beim Erhitzen von $(NH_4)_6PbBr_8,H_2O$ mit W. im geschlossenen Rohr an (vor γ)). — Feine Nadeln. — Gef. 64.43 % Pb, 25.38 Br (ber. 64.28, 24.84). ANDRÉ (I, 1504; II, 17; III, 113).

f) $2PbO,PbBr_2$. — S. a. unter a). — Entsprechend e, α) nach (5). — Bildungswärme [vgl. e, α)] 3.03 aus der Lösungswärme 24.97 WE. ANDRÉ (I[a], 1303; III, 116).

g) $3PbO,PbBr_2,{}^3/_4H_2O$. — 1. Aus e, β) durch NaOH, bis in der Fl. (OH) : Br = 0.001 : 0.070 n. STRÖMHOLM (437). — 2. Entsprechend e, α) nach (5). — Bildungswärme [vgl. e, α)] 4.20 aus der Lösungswärme +37.80 WE. ANDRÉ (I[a], 1303; III, 116). — Lebhaft gelbe etwas voluminöse M. von mkr. Nadeln. — Gef. 78.84 % Pb, 15.11 Br, 1.38 H_2O (ber. 78.90, 15.24, 1.29). STRÖMHOLM.

h) $4PbO,PbBr_2$. — S. unter a).

i) $6PbO,PbBr_2,2H_2O$. — Aus $Pb(OH)_2$ durch 0.05 n. KBr, indem man — 1. die Lsg. allmählich zusetzt, oder — 2. die doppelte ber. Menge auf einmal, doch etwas langsam und unter Umschütteln (um Klumpenbildung zu vermeiden) zufügt. Anfangs wird eine eigelbe Farbe bemerkt, die beim Schütteln verschwindet und unzweifelhaft durch die Verb. g) veranlaßt wird. — 3. Aus g) und 0.095 n. NaOH. Die M. wird weiß und schwillt außerordentlich auf. — Weiße sehr voluminöse M. aus mkr. Nadeln. Nach dem Erhitzen gelbbraun, nach höherem rein gelb. STRÖMHOLM.

		STRÖMHOLM. nach (1)	(2)	(3)
Pb	83.23	83.12	83.15	82.99
O	5.51			
Br	9.19	9.13	9.17	9.09
H_2O	2.07	2.24	2.03	1.97
$Pb_7O_6Br_2,2H_2O$	100.00			

A[2]. *Blei(2)-oxybromide mit Brom.* Oder *Blei(4)-Verbindungen.* [?] — Aus PbO_2 und Br oder HBr bildet sich ein Oxybromid. [Vgl. S. 222.] DENNSTEDT u. HASSLER. — [S. die Bemerkungen zu A[1], c) und d), S. 374.]

a) $Pb_7O_2Br_{11}$. — Man läßt Br-Dampf auf — 1. PbO, — 2. PbO_2 bei einer Temp. wirken, bei der die M. eben ruhig schm. und wiederholt die Behandlung nach dem Abkühlen und feinen Pulvern. — Nach (1) gelblichweiße, nach (2) hellbraune kristallinische M. von verhältnismäßig niedrigem Schmp. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 407).

		nach	CROSS u. SUGIURA. (1)		(2)
Pb	61.38		61.37	61.01	61.22
O	1.35				
Br	37.27		37.17	37.63	37.31
$Pb_7O_2Br_{11}$	100.00				

b) $Pb_6O_2Br_7$. — Wie a) aus PbO und einem mit Br beladenen Luft-Strom. — Graues schmelzbares Pulver. — Gef. im Mittel aus 6 Darstt., wobei der Br-Gehalt zwischen 29.2 und 31.3 % schwankte, 67.17 % Pb, 30.97 Br (ber. 67.72, 30.53). CROSS u. SUGIURA (407).

c) $Pb_2(OH)_2Br_5$ (?) — Konnte wie $Pb_2(OH)_2J_5$ [S. 394] nicht dargestellt werden H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 311).

d) $Pb_4O_2Br_5$. — Wie b) aus Pb_3O_4. — Graues schmelzbares Pulver. CROSS u. SUGIURA (406).

		Cross u. Sugiura.		
Pb	65.71	66.16	66.15	65.54
O	2.55			
Br	31.74	31.68	31.49	32.02
$Pb_4O_2Br_5$	100.00			

B. *Bleibromate.* a) *Basisch.* — S. a. unter b). — $3PbO,Pb(BrO_3)_2,2H_2O$. — Aus Bleihydroxyd und 0.066 n. $(NH_4)BrO_3$ [ähnlich wie bei $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269]. Die Lsg. nimmt nicht völlig die ber. Alkalität an; sie enthält ein wenig Pb. — Weißes schweres Pulver aus mkr. abgerundeten Kristallkörnchen. Beim Erhitzen findet eine ziemlich heftige Rk. statt; die M. wird auf einmal dunkel (PbO_2?), beim Glühen gelb. Etwas löslich. — Gef. 77.01 % PbO, 13.61 Br, 3.26 H_2O (ber. 76.37, 13.70, 3.08). Pb : Br = 2.03 : 1. STRÖMHOLM (441).

b) *Normal.* $Pb(BrO_3)_2,H_2O$. — 1. Nur aus konz. Lsgg. bei Einw. von $HBrO_3$ und $KBrO_3$ auf Pb-Salze. BALARD. Auskristallisieren einer Essigsäure enthaltenden Lsg. von Alkalibromat und überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Waschen mit abs. A.; Trocknen an der Luft. Aus neutraler Lsg. fällt basisches Salz. W. K. LEWIS (*Die Komplexbildung zwischen Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* **1908**, 27) — 2. Man löst $PbCO_3$ in erwärmter $HBrO_3$ und läßt kristallisieren. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841), 96). — Weißes Pulver. BALARD. Kleine glänzende luftbeständige Kristalle, mit denen des Sr-Salzes isomorph. RAMMELSBERG. Monoklin prismatisch; 1.1619 : 1 : 1.2145; $\beta = 92^\circ 18'$. Nach m{110} und a{100} prismatische Kristalle mit c{001}, q{011} und r{101}; (110) : (1$\bar{1}$0) = *98° 30; (011) : (0$\bar{1}$1) = *101° 0'; (011) : (110) = *53° 3'; (011) : ($\bar{1}$10) = 55° 25'; (101) : (100) = 42° 38'. J. BEHR (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, I, 148). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipz.* **1908**, II, 116); A. EPPLER (*Z. Kryst.* **30**, (1898) 118). Durchsichtig, diamantglänzend. D. 5.533. BEHR. Verliert das H_2O nicht in der Leere über konz. H_2SO_4. Bei 180° beginnt unter starker Gasentw. Zers.; es bildet sich PbO_2, das bei stärkerem Erhitzen zu Pb_3O_4, dann zu PbO reduziert wird. Dieses bleibt in Verb. mit $PbBr_2$ zurück. — L. in 75 T. k. Wasser. RAMMELSBERG. L. bei 19.94° 1337 mg/l oder 57.8 mg/Aeq. oder 1 g in 74.78 ccm gesättigter Lsg. Diese hat den Dissoziationsgrad 72 % und die Leitfähigkeit 0.04635. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, 521; *Habilitationsschr., Leipz.* **1903**; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 245). [Leitfähigkeit s. a. S. 116.] Die Potentiale der Lsgg. gegen Pb schwanken, die der 0.1 n. Lsg. scheinen sich einem Grenzwert 0.390 ± 0.005 zu nähern. LEWIS. — Gef. 46.38 u. 46.26 % PbO (ber. 46.33), LEWIS; 46.39 (ber. 46.36). RAMMELSBERG.

III. Blei, Brom und Stickstoff. A. *Bleibromid-Ammoniak.* $PbBr_2$ $2NH_3$. — $PbBr_2$ nimmt bei Zimmertemp. leicht 2 Mol. NH_3 auf (auf 2.89 g gef. 0.27 g NH_3, ber. 0.29). — Dampfspannung 760 mm bei 70°. Dissoziationswärme 12.16 WE. Das feste Abbauerzeugnis löst NH_3. F. EPHRAIM (*Z. physik. Chem.* **83**, (1913) 217, 204).

B. *Ammoniumbleibromide.* a) *Allgemeines.* — Durch Lösen von $PbBr_2$ in wss. NH_4Br oder durch Digerieren von PbO mit NH_4Br. — Nur die auf letzterm Wege erhaltenen Verbb. werden durch W., namentlich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr, zu Oxybromiden zers.; die auf ersterem gewonnenen liefern dabei $PbBr_2$. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1503 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 18 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 114 [III]). — Keine der komplizierten Verbb. von ANDRÉ besteht. $(NH_4)_2Pb_3Br_8,H_2O$ nähert sich sehr $(NH_4)Pb_2Br_5$; bei $(NH)_{12}Pb_7Br_{26},7H_2O$ fehlen 2 Mol. NH_4Br an $(NH_4)_2PbBr_4,H_2O$. Bei der Wiederholung der Darstt. nach ANDRÉ wurde nichts beobachtet, was den Verbb. $(NH_4)Pb_2Br_5$ und $(NH_4)_2PbBr_4,H_2O$ oder ihren Mischungen mit NH_4Br widersprach. $(NH_4)PbBr_3$ konnte nicht erhalten werden. H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 25; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 118, 121, 122 [II]). Aus den Lsgg. von $PbBr_2$ in wss. NH_4Br entstehen nur $(NH_4)Pb_2Br_5$ und $(NH_4)_2PbBr_4$. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 354). [S. a. bei den Cl-Verbb., S. 358.]

b) $(NH_4)Pb_2Br_5$. — Erkalten der Lsg. von $PbBr_2$ in h. 120 %ig., FONZES-DIACON (351), ein wenig verd. NH_4Br-Lsg. unter ziemlich verschiedenen Bedingungen. WELLS u. JOHNSTON (II, 121). [S. a. e).] — Irisierende rechtwinklige tetragonale Tafeln, die wie Borsäure aussehen und sich fettig wie diese anfühlen. FONZES-DIACON. Quadratische Plättchen von oft mehreren mm Durchmesser. Wird am Licht etwas dunkel. Verliert beim Trocknen nicht den Glanz. WELLS u. JOHNSTON.

		WELLS u. JOHNSTON.	
NH_4	2.16	2.17	2.17
Pb	49.76	49.26	49.12
Br	48.08	48.28	48.22
$(NH_4)Pb_2Br_5$	100.00	99.71	99.51

Bei FONZES-DIACON keine Analyse.

c) $(NH_4)_2Pb_3Br_8,H_2O$ [?]. — Konzentrieren der bei Zers. von $(NH_4)_6PbBr_8,H_2O$ durch sd. W. erhaltenen Lsg. — Perlmutterglänzende Blättchen. — Gef. 2.85 % NH_3, 47.28 Pb, 48.17 Br (ber. 2.58, 47.22, 48.66). ANDRÉ (II, 17; III, 112).

d) $(NH_4)_{12}Pb_7Br_{26},7H_2O$ [?]. — Allmähliches Sättigen der h., aber nicht sd. Lsg. von $(NH_4)Br$ in dem gleichen Gew. W. mit $PbBr_2$. Trocknen auf Papier. — Kristallinische kleine Warzen. An der Luft sehr schnell trübe. K. W. löst NH_4Br heraus. ANDRÉ (II, 16; III, 107).

	Berechnet	ANDRÉ. Gefunden	
NH_3	5.26	5.41	5.32
Pb	37.43	37.23	37.44
Br	53.73	54.10	54.29

e) $(NH_4)_2PbBr_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus der nicht gesättigten h. Lsg. von $PbBr_2$ in 65 %ig. NH_4Br-Lsg. nach einiger Zeit. Beim Sättigen bildet sich b). — Weiße verfilzte Nadeln. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (351).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Aus der h. Lsg. von $PbBr_2$ in konz. NH_4Br-Lsg.; und zwar (1, a) 200 g NH_4Br, 50 g $PbBr_2$, 380 ccm; (1, b) ?, 25, 260; (1, c) 200, 50, 380. — 2. Lösen von PbO in sd. NH_4Br-Lsg. — Strahlenförmige Gruppen von stark lichtbrechenden dünnen Prismen. WELLS u. JOHNSTON (II, 121).

		Wells u. Johnston.				
		nach (1, a)		(1, b)		(1, c)
NH_4	6.17	6.01	5.86			
Pb	35.63	37.12	36.84	37.06	36.94	37.26
Br	55.08	55.06	55.10	54.94		
H_2O	3.10	2.60				
$(NH_4)_2PbBr_4,H_2O$	99.98	100.79	100.40			

f) $(NH_4)_6PbBr_8,H_2O$ [?]. — Kann nicht erhalten werden. Wells u. Johnston (II, 124). — Digerieren von erhitzter (nicht sd.) (NH_4)Br-Lsg. (1 : 1) mit allmählich zugefügtem etwas überschüssigen PbO und Dekantieren. — Nd. aus sehr kleinen schwach rosafarbenen Kristallen, der sehr fest an den Wänden des Gefäßes haftet. W. zers. zu $Pb_2OBr_2,1^1/_2H_2O$; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zu dieser Verb. oder zu $Pb_2OBr_2,3H_2O$. André (I, 1503; II, 17; III, 108).

g) $(NH_4)_7PbBr_9,1^1/_2H_2O$ [?]. — Aus der Mutterlauge von d). — Schwach rosafarbene Blättchen. Viel luftbeständiger als d). K. W. löst NH_4Br heraus. André (I; II, 16; III, 107).

C. *Bleinitratbromid* [?]. — Ueber die Möglichkeit der B. beim Lösen von $PbBr_2$ in HNO_3 s. S. 372.

IV. Blei, Brom und Schwefel. *Bleisulfidbromid.* Pb_2SBr_2. — 1. Einw. von H_2S auf eine verd. Lsg. von $PbBr_2$ in konz. HBr; schneller als Pb_2SCl_2. F. Parmentier (*Compt. rend.* **114**, (1892) 300). — 2. Man behandelt 2 bis 3 g PbS (gefällt oder Bleiglanz) mit 10 bis 15 ccm starker HBr, bis sich reichlich H_2S entwickelt, und versetzt schnell mit einem großen Vol. W. — Ziegelrot. Beständiger als Pb_2SCl_2 und Pb_5SJ_8. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 682). Gleicht Pb_2SCl_2. Parmentier.

			Parmentier.	
Pb	68.3	68.2	68.1	68.1
S	5.2	5.4	5.6	
Br	26.5	26.2	26.1	
Pb_2SBr_2	100.0	99.8	99.8	

V. Blei, Brom und die übrigen Halogene. — $PbBr_2$ mit PbJ_2 s. unter Pb und J.

A. *Blei, Brom und Fluor.* a) *Das System.* — Die Erstarrungspunktkurve, die völlig der von $PbCl_2$-$PbFl_2$ [S. 366] ähnelt, ergibt die Verbb. $PbFl_2,PbBr_2$ als Maximum bei 561° und 50 Mol.-% $PbFl_2$, sowie $4PbFl_2,PbBr_2$ bei 585° und 80 Mol.-% $PbFl_2$; ferner die Eutektika bei 349° und 7.5 Mol.-% $PbFl_2$ sowie bei 533° und 75 Mol.-% $PbFl_2$. C. Sandonnini (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) I, 253; *Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 149).

b) PbFlBr. — S. a. unter a). — Entsprechend PbFlCl [S. 366]. Kristalle entstehen nicht; aber viel W. scheidet ein weißes amorphes Pulver ab. Fonzes-Diacon (352). [Keine Analyse.]

c) *Ammoniumbleifluoridbromid* (?). — Ist aus NH_4Br und $PbFl_2$ nicht zu erhalten. [Siehe b).] Fonzes-Diacon.

B. *Blei, Brom und Chlor.* B[1]. *Allein. Bleichloridbromide.* a) *Das System.* — Die Erstarrungskurve der Gemische von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ verbindet ziemlich geradlinig die Schmpp. dieser beiden Verbb. (495° und 370°). F. Matthes (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **31**, 342; *Z. Kryst.* **54**, (1915)

527). Es liegt eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen ohne Maximum und Minimum vor. K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, 1; *Z. Kryst.* 45, (1908) 609). Dementsprechend sind auch die spez. Leitfähigkeiten [Zahlen im Original] etwas kleiner als die Mischungsregel erfordert. Die größte Abweichung beträgt 4 % für die äquimol. Schmelze. Dasselbe gilt für die Mischungen der festen Salze (etwas unter dem Schmp. geschm.). C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 24, (1915) I, 616, 842; *Gazz. chim. ital.* 50, (1920) I, 289). — Aus wss. Lsgg. werden isomorphe Mischkristalle erhalten, deren Lichtempfindlichkeit vom Gehalt an $PbBr_2$ abhängt. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 821). [S. dagegen THOMAS.]

b) *Allgemeine Darstellung der Verbindungen.* — 1. Aus $PbCl_2$ und HBr oder aus $PbBr_2$ und HCl kaum zu erhalten. Würden die Verbb. sich bilden, so wäre ihre Trennung von dem gleichzeitig entstandenen $PbBr_2$ oder $PbCl_2$ sehr schwierig. Denn die Rk. $PbCl_2 + 2HBr = PbBr_2 + 2HCl$ ist sehr wenig exothermisch und bei derselben Temp. umkehrbar. [Vgl. a. unter $PbCl_2$ und $PbBr_2$.] V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 691 [II]; *Compt. rend.* 128, (1899) 1234 [III]). — 2. Beim Verdampfen der gemischten Lsgg. der isomorphen rhombischen Salze $PbCl_2$ und $PbBr_2$ erhält man Mischkristalle mit regelmäßig zu- und abnehmendem Gehalt an Cl und Br. THOMAS (III, 1234). — 3. Lsgg. von KBr mit nicht zu wenig $PbBr_2$ liefern Pb_2Cl_3Br, solche von NH_4Cl mit viel $PbBr_2$ dieselbe Verb., bei wenig $PbBr_2$ (4 g auf 24 g NH_4Cl in 500 ccm W.) nur $PbCl_2$. THOMAS (II, 602; III, 1235). — 4. Aus den Chloridjodiden durch Brom. THOMAS (III, 1235).

c) PbClBr. α) *Hüttenerzeugnis.* — Bei der Verhüttung von Carbonaterzen aus Leadville sublimierte die Verb. in Löcher der Gußeisentragplatte über dem Wassermantel des Ofens. — Weiße zarte Dendrite, ähnlich $PbCl_2$, oder lange spitze oder halb verschmolzene Nadeln von schwach gelblichem Ton, oder vollständig geschm. warzige MM. D. 5.741. Schm. im geschlossenen Rohr zu einer hell roten Fl., die zu einer zitronengelben, kalt weißen M. erstarrt. — L. in W. milchig-trübe, auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3 klar. Aus der wss. Lsg. Platten (ähnlich dem $PbCl_2$), aus der mäßig verd. bei langsamem Kristallisieren doppelt zugespitzte, in der Mitte dicke Nadeln. M. W. ILES (*Am. Chem. J.* 3, (1881/82) 52; *Chem. N.* 43, (1881) 216).

					ILES.				Mittel
Pb	64.19	62.70		62.72		63.73*)			63.73
Cl } Br }	35.81		35.71		35.72		35.57	25.32	10.35 25.32
PbClBr	100.00								99.40

*) Durch Krist. aus wss. Lsg. gereinigtes Ofenerzeugnis. ILES.

β) *Künstlich.* — Aus PbClJ im etwas w. Br-Strom. Gef. Gew.-Verlust 12.9 %, entw. J 34.01 (ber. 12.7, 34.46). — Weiße feine Nadeln. Schm. bei schwachem Erwärmen zu einer gelben Fl., die zu einer kristallinischen M. erstarrt. Sd. HJ führt leicht in PbJ_2 über. Sonstige Eigenschaften wie d). THOMAS (III, 1235; *Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 533 [IV]). — Gef. 63.97 % Pb, 10.92 Cl, 25.23 Br (ber. 64.07, 11.05, 24.88). THOMAS (IV, 534).

d) Pb_2Cl_3Br. *Oder* $3PbCl_2,PbBr_2$. — Aus der h. Lsg. von 1 g KBr und 5 g $PbCl_2$ in 250 ccm W. THOMAS (III, 1235). Man setzt 10 ccm 10 %ige KBr-Lsg. zu der sd. Lsg. von 5 g $PbCl_2$ in 240 ccm W. und läßt sehr langsam erkalten. THOMAS (II, 602). — Kreuzförmige Kristalle, die in der Mutterlauge schnell bis zu mehreren cm Länge wachsen. Im Sonnenlicht beständig. — L. in W. unter Zers., die mit der Menge des W. wächst. Unl. in k. abs. A., swl. in sd. Unl. in Chloroform. — NO_2 kann, selbst beim Erhitzen, das Br nicht quantitativ verdrängen. HNO_2 greift bei niedriger Temp. sehr kräftig, nitrosefreie HNO_3 bei wenig erhöhter Temp. an. Unl. in, selbst sd., Essigsäure. L. in k. HCl, leichter in h. Die Lsg. scheidet beim Abkühlen $PbCl_2$ neben der unveränderten Verb. aus; gibt

beim Verdampfen zur Trockne nur $PbCl_2$. Sll. in, selbst. k., HBr zu $PbBr_2$. THOMAS (II, 602; III, 1235; IV, 533).

			THOMAS.			
			I.	II.	III.	IV.
Pb	68.84	68.52				
Cl	17.79	17.61	17.82	17.58	17.90	17.73
Br	13.37	13.34	13.42	13.51	13.29	13.43
Pb_2Cl_3Br	100.00	99.47				

Von den 4 letzten Anschüssen wurde I. bei 60° bis 50°, II. 50° bis 40°, III. 40° bis 30°, IV. 30° bis 20° erhalten. THOMAS (IV, 533).

B². *Mit Stickstoff.* a) *Ammoniumchlorid-Bleibromid.* $NH_4Cl,2PbBr_2$. — Man läßt die gesättigte Lsg. von $PbCl_2$ in sd. 100 %ig. NH_4Br-Lsg. nach dem Filtrieren langsam erkalten, wäscht mit sehr verd. NH_4Br-Lsg., zentrifugiert sorgfältig ab und trocknet. — Irisierende perlmutterartig glänzende, sich fettig anfühlende große tetragonale Tafeln. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (351).

b) *Ammoniumbromid-Bleichloride.* α) $NH_4Br,2PbCl_2$. — Aus. wss. NH_4Cl und $PbBr_2$. — Prismatische Kristalle oder rautenförmige Tafeln des rhombischen Systems. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (349).

β) $2NH_4Br,PbCl_2,4H_2O$. — Lösen von $PbCl_2$ in h. kalt gesättigter 65 %ig. NH_4Br-Lsg. und langsames Erkaltenlassen. Reinigen [durch Waschen mit sehr verd. NH_4Br-Lsg. und Abzentrifugieren?] und Trocknen auf porösem Porzellan. — Weiße dicht verfilzte monokline Nadeln. W. zers. L. in starken Säuren und in KOH. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (350).

Blei und Jod.

I. Bleijodide. A. PbJ. *Blei(1)-jodid. Bleisubjodid. Bleimonojodid.* — Durch Pb_2O wird trockner O-freier Methyljodiddampf bei höchstens 262° dest. Man läßt den el. Ofen, der zur Darst. des Pb_2O aus PbC_2O_4 [S. 181] dient, auf 250° abkühlen, leitet langsam trocknen O-freien N durch die Zers.-Kugeln, bis der Druck auf 75 cm gestiegen ist, dest. Methyljodid, aus dem O ausgekocht ist, durch P_2O_5 und eine dünne Glasspirale in die Kugeln mit einer solchen Geschwindigkeit, daß in einem hinter die Kugeln geschalteten W.-Kühler 5 ccm in 20 Min. verdichtet werden, erhitzt langsam (etwa 25 Min.) auf höchstens 262°, hält diese Temp. 20 Min., stellt die Pumpe an und kühlt gleichzeitig den Verdichter mit einem Gemenge von Ae. und CO_2, bis der Druck auf 4 ccm gefallen ist, schm. den Verdichter und den Methyljodidkolben mit dem P_2O_5 Rohr ab, läßt die Pumpe bei 245 ± 5° nach 12 Stdn. arbeiten, um ein schwer flüchtiges, von Pb und J freies Prod. (anscheinend einen Aldehyd) zu entfernen, und schm. die Kugeln mit dem PbJ ab. Methyljodid wirkt viel schneller unter gewöhnlichem als unter vermindertem Druck; zu langsam unter 250°, während es bei 264° etwas zers. wird. Ueber 262° entsteht in kurzer Zeit etwas PbJ_2. Der Methyljodiddampf muß durch die Zwischenschaltung der Spirale etwa auf die Temp. des Ofens gebracht werden, ehe er zum Pb_2O gelangt. Sonst wird die Rk. selten vollständig, und man erhält statt der gelben Verb. ein grün getöntes Gemenge mit Pb_2O. — Hellgelb als Zeichen, daß kein Gemenge vorliegt, denn schon bei Ggw. von 1 % Pb_2O grün- oder dunkelgelb. Nimmt an der Luft langsam O auf. Zerfällt bei 300° in der Leere langsam zu Pb und PbJ_2, wobei die Farbe dunkler wird. Swl. in W., 0.35 Milli-Aeq./l aus dem Widerstande von 1250 Ohm (PbJ_2 138). H_2SO_4, HCl und Essigsäure zers. wie Erhitzen. — Gef. 62.1, 62.7, 62.3, 61.8, 61.0, 62.3, 62.0, Mittel 62.07 % Pb; 37.45, 37.4, 38.2, 37.5, 38.3, 37.65, 37.8, Mittel 37.76 J (ber. 62.01, 37.99). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 32).

B. PbJ_2. *Blei(2)-jodid, Bleijodid* schlechthin, *Bleidijodid, Plumbojodid.* — a) *Kristalloides.* — α) *Bildung und Darstellung.* — [S. a. S. 79.] Läßt sich schwierig frei von Oxyd darstellen. CZEPINSKI (258). — 1. Aus Pb und J. Bringt man Pb und einige J-Kristalle in einen H_2SO_4-Exsikkator, so bilden sich Anlauffarben, die die Farbenskala dünner Schichten durchlaufen. G. TAMMANN (*Nachr. Götting.* **1919**, 225; *Z. anorg. Chem.* **111**, (1920) 78). Beim Eintragen von J in konz. KJ-Lsg., in der fein gepulvertes Pb aufgeschwemmt ist. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 819); H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 178). Bildungswärme 39.8 WE., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* **3**, 337); 39.6, BERTHELOT (*Annuaire pour l'an* 1877, 395; *J. B.* **1877**, 126); 39.8 (freie Bildungsenergie (J fest) aus Potentialmessungen 41.7, aus der Löslichkeit 42.3), M. DE KAY THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 731); s. a. LAURIE u. BURTON (*Proc. Edinb. Soc.* **1881/82**, 804; *C.-B.* **1884**, 162); calorimetrisch beim Lösen von PbJ_2 einerseits, Pb + J andrerseits in KJ im Mittel 41.85. KOREF u. BRAUNE, BRAUNE u. KOREF; ber. aus der des $PbCl_2$ 42.4, P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199); elektromotorisch aus der Kette Bleiamalgam-J in mit PbJ_2 bzw. J gesättigter KJ-Lsg. (0.8947 Volt) 41.96, H. BRAUNE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 188); 48.8 (J Gas), aus der Polarisation geschm. Ketten bei 405° bis 700° 53 bis 96.4. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 257; *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 315). Bildungswärme 86 cal./g, bezogen auf das At.-Vol. 1580. G. D. ROOS (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 356). — 2. Pb wird von HJ mit Heftigkeit gel. Die Fl. liefert Kristalle. DEVILLE (*Compt. rend.* **42**, 894; *J. B.* **1856**, 412). — 3. Elektrolyse von KJ-Lsg. mit Pb-Anode. In gesättigter Lsg. tritt bei hoher Wechselstromdichte an den Elektroden kurze Zeit glänzend gelbes Leuchten auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 695, 698). — 4. Aus anderen Jodiden und Pb. Der Wärmewert der Rk. $Pb + 2AgJ = PbJ_2 + 2Ag$ ist $U = 11550 \pm 50$ cal., gef. aus der Kette $Pb/PbJ_2/N/xKJ/AgJ/Ag$ in befriedigender Uebereinstimmung mit den calorimetrischen Ergebnissen. H. SC. TAYLOR (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2295; *C.-B.* **1917**, I, 481). — 5. PbO wird mit NH_4J verrieben und starkem Druck ausgesetzt. OECHSNER DE CONINCK u. ARZALIER. [Siehe S. 196.] So entsteht jedenfalls Oxyjodid. NERNST (*Theoret. Chem.*, 5. Aufl., 473). — 6. Aus PbS und J oder HJ. [Näheres S. 284, 285.] — 7. Man fällt Bleilsg. mit HJ, KJ, GAY LUSSAC, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 366), mit CaJ_2, HURAUT (*J. Pharm. Chim.* [3] **15**, (1849) 34), oder FeJ_2. GAY-LUSSAC. [S. a. S. 164 bis 166.] Die Lsg. von 1 T. KJ in 10 T. W. gibt durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei Ggw. von sehr wenig Essigsäure gleich von Anfang an kristallinisches PbJ_2; bei Ggw. von zu viel Säure erst bei ihrem Neutralisieren mit NH_3 oder KOH. Die Kristalle werden umso schöner, je verdünnter die Lsgg. sind. O. HENRY (*J. Pharm.* **17**, (1831) 267). S. a. HOPPF (*Kastn. Arch.* 22, (1832) 71). Das bei Anwendung von $Pb(C_2H_3O_2)$ gebildete $KC_2H_3O_2$ veranlaßt immer Verlust durch B. von Kaliumbleijodid. BOUDET (*J. Pharm. Chim.* [3] **11**, (1847) 274). Durch „rhythmische Kristallisation" entstehen sehr scharfe gelbe Liesegang'sche Ringe von PbJ_2, wenn man auf Agar-Agar, in dem 1 % KJ gel. ist, ein Kriställchen $Pb(NO_3)_2$ legt. Der Rhythmus ist radial, tangential und senkrecht. Beim Zusammentreffen zweier verschiedener Ringsysteme treten Verwerfungen auf. E. KÜSTER (*Koll. Z.* **18**, 107; *C.-B.* **1916**, II, 211). Die Schichten bilden sich auch, wenn die Gallerte mit PbJ_2 geimpft ist, beim Diffundieren der $Pb(NO_3)_2$-Lsg., sodaß die B. metastabil übersättigter Lsgg. ausgeschlossen ist. E. HATSCHEK (*Z. Chem. Ind. Koll.* **10**, 124; *C.-B.* **1912**, I, 1650; *Koll. Z.* **14**, 115; *C.-B.* **1914**, I, 1866). S. dagegen R. E. LIESEGANG (*Z. Chem. Ind. Koll.* **12**, 74; *C.-B.* **1913**, I, 1853). B. von PbJ_2-Kristallen beim Hineindiffundieren von Jodidlsg. in Bleisalz enthaltendes SiO_2-Gel: H. H. HOLMES (*J. Franklin Inst.* **184**, (1917) 184). Wird zu einer Bleisalzlsg. ein Gemenge von Na_2SO_4 und NaJ gesetzt, so scheidet sich zunächst PbJ_2 ab und erst aus diesem bildet sich $PbSO_4$. Konstante des Gleichgewichts $PbSO_4 + 2J' \rightleftharpoons PbJ_2 + SO_4''$ 0.25 bis 0.30 bei 25°. A. FINDLAY (*Z. physik. Chem.* **34**, 409; *C.-B.* **1900**, II, 618; *J. B.* **1900**, 134). — 8. Elektrolyse von KJ und $Pb(NO_3)_2$. 2 unten mit Thon verstopfte Röhren, von denen die eine mit KJ-, die andere mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. gefüllt ist, werden in eine leitende Fl. gestellt und durch einen Pb-Bogen verbunden. BECQUEREL. — 9. Aus $PbSO_4$ und w. HJ. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.*

16, (1892) 43). Aus $PbSO_4$ und $Pb_3(PO_4)_2$ leicht durch KJ in mol. Mengen durch Schütteln mit W. bei gewöhnlicher Temp. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* 6, (1876) 461). — 10. $PbBr_2$ wird durch HJ schnell in PbJ_2 verwandelt. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1234). — 11. Die Lsg. in starker KJ-Lsg. wird mit W. verd. und der Nd. zweimal aus W. umkrist. A. A. NOYES u. E. H. WOODWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 195). — 12. Aus natürlichen Verbb. vor dem Lötrohr durch ein Gemenge gleicher Teile S und KJ, VON KOBELL, H. B. CORNWALL (*Chem. N.* 34, (1876) 27); durch AgJ, zweckmäßig im Gemenge mit etwas C im Glasrohr. P. CASAMAJOR (*J. Am. Chem. Soc.* 7, (1885) 133).

β) Physikalische Eigenschaften. 1. *Mechanische.* — Nach (7) pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe biegsame sechsseitige Blättchen, BOULLAY, DENOT (*J. Pharm.* 20, 1; *J. prakt. Chem.* 1, (1834) 425); kurze sechsseitige Säulen. INGLIS (*Ann.* 10, (1834) 266). Hexagonal; 1:1.2945. Aus h. wss. Lsg. dünne Blättchen von c{0001} mit o{10$\bar{1}$1} und x{30$\bar{3}$2}. (0001):(10$\bar{1}$1) = *56°13'; (0001):(30$\bar{3}$2) = 66°0'. Isomorph mit AgJ_2, CdJ_2. A. E. NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) Nr. 2, 4). Optisch einachsig negativ. DES CLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 307). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipz.* 1906, I, 221). Nach (8) Oktaeder. BECQUEREL. Die thermische Unters. der Gemenge mit $PbCl_2$ und $PbBr_2$ ergibt zwischen 495° und 256° keinen Anhalt für das V. einer rhombischen Modifikation. F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 527). Kristallisationsgeschwindigkeit größer als die des $PbSO_4$. [S. a. Gleichgewicht mit $PbSO_4$ bei (7) unter α) u. unter γ).] FINDLAY. NH_4J und KJ krist. aus PbJ_2 enthaltender Lsg. in Oktaedern. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 321, 312, *Fußnote* 1). Die NH_4J-Oktaeder zeigen keinerlei doppelbrechende Sektoren. RETGERS (392). — D. 6.0282, KARSTEN; 6.110, BOULLAY; 6.384, FILHOL; 6.07. SCHIFF.

2. *Thermisches.* — Kubischer Ausdehnungskoeffizient für 1° zwischen 0° und 205° 8.317×10^{-5}, zwischen 205° und 253° 6.378×10^{-4}. RODWELL (*Proc. Roy. Soc.* 32, (1881) 540). — Spez. Wärme bei 14° bis 100° im Mittel 0.04267, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); wahre bei 160° bis 315° 0.04303. O. EHRHARDT (*Wied. Ann.* 24, (1885) 215). Sie steigt gegen den Schmp. hin stark an, EHRHARDT; nicht. GOODWIN u. KALMUS (*Phys. Rev.* 28, (1909) 1). Spez. (und Mol.-)Wärme bei 17° bis 100° 0.0427 (19.70 ± 0.03), 18° bis 200° 0.04380 (20.18 ± 0.04), 18° bis 250° 0.0504 (20.75 ± 0.02), A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 607); bei —190.8° bis —80.8° im Mittel 0.0407 (18.74), F. KOREF (*Ann. Phys.* [4] 36, (1911) 61, 66); bei den abs. Tempp. T° nach SCHWERS bei W. NERNST u. F. SCHWERS (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 369):

T°	22.3	26.2	38.2	50.6	62.1	89.4	95.6
Spez. W.	0.355	0.396	0.542	0.666	0.747	0.861	0.870
Mol.-W.	7.05	7.86	10.74	13.2	14.8	17.1	17.3

Mol.-Wärme bei 18° 19.49, H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* 10, (1909) 634), zwischen —75° und —183° 17.7. H. BURSCHALL (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 341). — In fl. Luft wird die zitronengelbe Farbe fahl gelb, A. HEIDUSCHKA (*Arch. Pharm.* 244, (1906) 571); bei jedesmaligem Erhitzen rotgelb, ziegelrot und rotbraunschwarz. HENRY; BRANDES. Wird weit unter dem Schmp. plastisch. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 722). Schm. in stärkerer Hitze, GAY-LUSSAC, unter reichlicher Entw. von Joddampf, CZEPINSKI (256), zu einer durchscheinenden rotbraunen, BRANDES, dunkelvioletten, CZEPINSKI, Fl., die, unter Verschwinden von freiem J, CZEPINSKI, zu einer gelben Oxyjodid enthaltenden [s. unter γ, 1.] M. erstarrt, BRANDES, die vermutlich freies J oder PbJ_4 enthält. CZEPINSKI. Die erstarrte Schmelze ist gelb und undurchsichtig, mit umso mehr Sprüngen durchsetzt, je langsamer sie erstarrte. Sie läßt sich leicht zu feinem Pulver zerreiben, aus dem durch starken Druck gut zusammenhängende, jedoch ziemlich spröde Körper zu erhalten sind.

TUBANDT u. EGGERT (218). Schmp. im Mittel 383°, TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 277); 350°, TH. CARNELLY u. L. T. O'SHEA (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 409); 375°, EHRHARDT; 358°, K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **22**, (1906) 1; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 609), MATTHES; 373°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, (1896) 360); 400°, C. SANDONNINI (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 145); 402°. C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 218). — Schmelzwärme 11.5 cal./g, also 5.28 WE./Mol., EHRHARDT; 5.278 WE./Mol., CZEPINSKI (258); 210 cal./At.-Vol. ROOS. — Mittleres Tropfengewicht (W. = 100) 106. S. MOLYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1909) 414). rd/T = 0.11 (r = Schmelzwärme, d = spez. Gew., T. = abs. Temp.). H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 924). — Verdampft in starker Glühhitze. H. DAVY. Sdp. 861° bis 954°. TH. CARNELLEY u. W. CARLTON-WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 126).

3. *Optisches und Magnetisches.* — Fluoresziert grün. WILKINSON. — Zeigt ein kontinuierliches Spektrum. E. WIEDEMANN (*Boltzmann-Festschrift*, 826; *C.-B.* **1904**, I, 1434). Ultraviolettes Licht bewirkt das Aussenden el. Ladungen, viel mehr als bei $PbBr_2$ und PbJ_2. Diese photoelektrische Wrkg. nimmt mit der Zeit (sowohl im Licht als im Dunkeln) (wie bei $PbBr_2$) schnell ab. B. A. DIMA (*Compt. rend.* **157**, (1913) 592). — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.623$. Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.118$ für krist. bei 19°, 2414 g/l, Feldstärke rd. 10000. Die ber. Summe der Atommagnetismen der Elemente bleibt bei dieser unter auffälliger Vergrößerung des Vol. entstehenden Verb. noch hinter dem gef. Werte des Diamagnetismus zurück. ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 245, 250).

4. *Elektrisches.* — Dielektrizitätskonstante 2.35, nach dem Schmelzen und Erstarren, wohl weil Zers. eingetreten ist, 62.47 A. LENERT (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 1051). Sie steigt mit wachsender Wellenlänge von 113.2 bei $\lambda = 101$ auf 147.7 bei 130.4 und auf 172.8 bei 180.0. GRÄTZ u. FROMM (*Wied. Ann.* **54**, (1895) 636). — Leitet geschmolzen und pulverförmig, W. HAMPE (*Ber.* **21**, (1888) 161); rein metallisch unter starker Zunahme mit der Temp., BUFF (*J. B.* 1859, 39); nicht rein metallisch; mit höherer Temp. zunehmende Elektrolyse [s. darüber S. 134]. Gepulvertes und fest gestampftes gibt zwischen 200° und 300° Ausschläge von 3 bis 192. Die Polarisation wird erst bei 260° mit 1 bemerklich und steigt bei der oberen Temperaturgrenze auf 2. E. WIEDEMANN (*Pogg.* **154**, 318; *J. B.* **1875**, 109). Die Leitfähigkeit des festen beginnt erst bei etwa 200° (bei $PbCl_2$ und $PbBr_2$ [S. 328, 369] viel früher) und ist bei kristallinischem nicht viel verschieden von der bei amorphem, wenn beide kalt zu Stücken gepreßt sind. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 718). Das feste hat unter 344° einen außerordentlich großen el. Widerstand; es leitet rein elektrol., wenn B. von Dendriten ausgeschlossen wird. Stromausbeute an einer Ag-Anode bei 225° und 240° die ber. Dendriten, die durch den festen Elektrolyten hindurch zur Anode wachsen, bilden sich schon bei den kleinsten Stromstärken, wenn man nicht an die Kathodenseite reguläres AgJ bringt. Schm. an der Anode muß vermieden werden, damit keine Kanäle für den Stromübergang entstehen. Nach der Elektrolyse findet sich an der Anode oder von ihr (wie bei $PbCl_2$ und $PbBr_2$) in Strahlen in das feste PbJ_2 hineingewachsen, kein AgJ; sondern es bildet die Mischkristalle $PbAg_4J_6$, durch die bei fortgesetzter Elektrolyse sich nur das Ag zu bewegen scheint. TUBANDT u. EGGERT (232). Steigerung der Leitfähigkeit des nicht geschm. durch wiederholtes Erhitzen wie bei $PbCl_2$ [S. 329]. BENRATH. Die Leitfähigkeit des geschm. und wieder erstarrten ändert sich mit wachsender Temp. stetig und, nach kurzem schnellen Anstieg, verhältnismäßig nicht sehr stark. Der Schmp. (385°) ist [unähnlich wie bei $PbCl_2$, S. 329] nicht besonders ausgezeichnet. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* **40**, (1890) 27). Im einzelnen (Leitfähigkeit k bezogen auf S.E. und Hg = 1) nach GRAETZ:

t°	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380	385	390	400
$k \times 10^8$	6	120	450	1000	1450	2100	2500	3000	3600	4000	4200	4400	4600

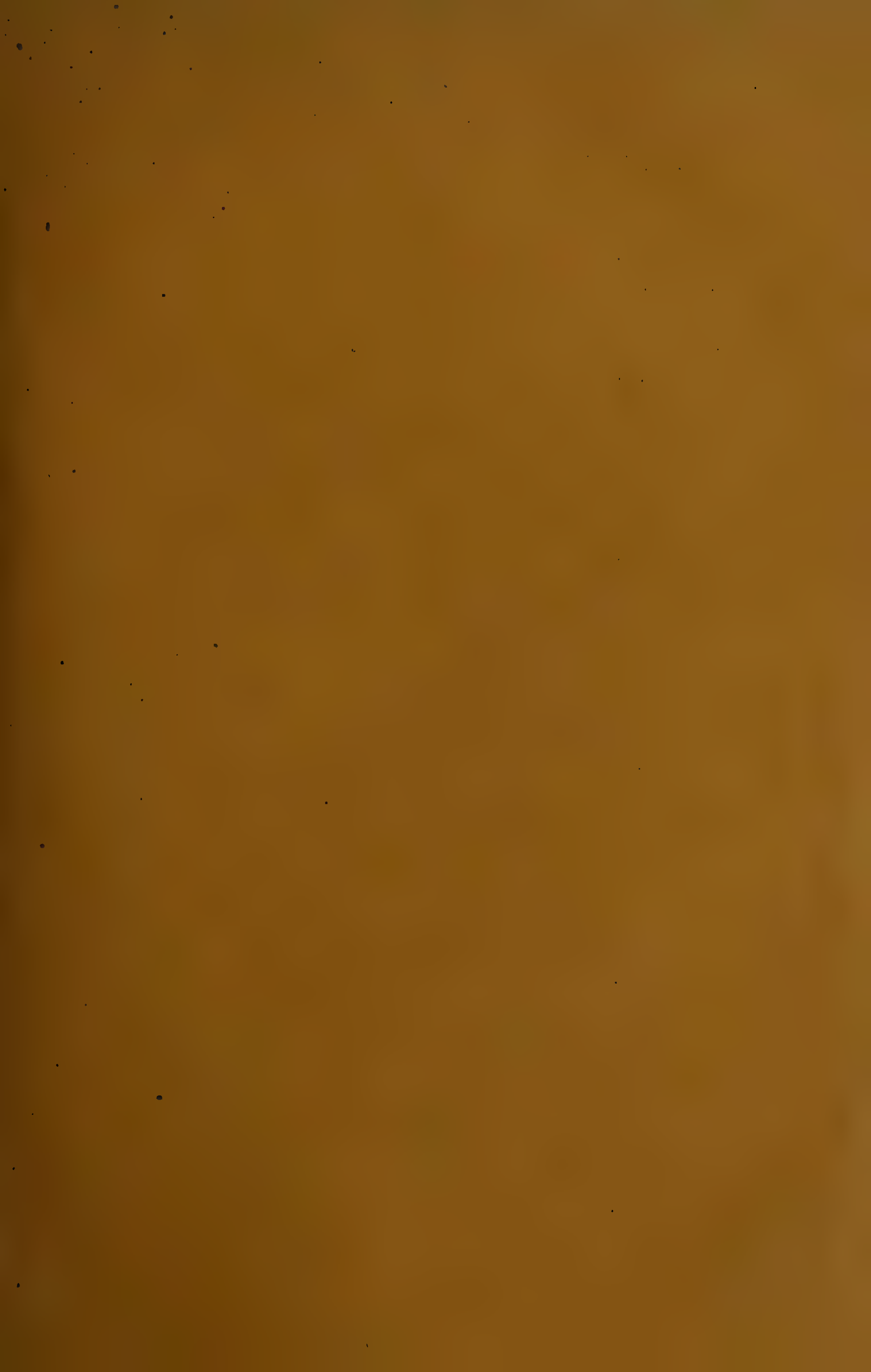
Sie wächst unter hohem Druck stark. Z. B. sinkt der spez. Widerstand von >1150 (bzw. 2700) $\times 10^8$ Ohm auf 145 (bzw. 295) $\times 10^8$ bei 4000 Atm., der des w. Salzes von 350 auf 8.2×10^8. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 329). Geschm. wird aus einem Leiter 2. einer 1. Klasse. F. QUINCKE (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 220). [Allgemein: QUINCKE (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 54).] — Polarisation des festen und geschm. s. S. 117, 118; Zers.-Spannung und Elektrolyse des geschm. S. 133, 134 und bei PbJ_4 [S. 389]. Die EMK. der Polarisation sinkt von 0.6943 bei 405° auf 0.4049 bei 648°. Bei der Elektrolyse zeigt auch das umkrist. im Kathodenraum Spuren von Joddampf, wodurch störende Depolarisationserscheinungen auftreten. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 257). Die beobachteten Abweichungen vom Faradayschen Gesetz und der Polarisationsspannung im Verhältnis zur Bildungswärme rühren wohl von der Ggw. wechselnder Mengen Oxyjodid [vgl. unter γ, 1.] her. SCHTSCHERBAKOW. Kette $Pb/PbCl_2/0.01 KCl/0.01KJ/PbJ_2/Pb$ bei 23.1° EMK 0.0449 Volt, freie Energie 2155.6 cal., Wärmetönung 9330 cal.; bei Ersatz der Chloride durch die Bromide 0.0384, 1869.1, 5770. A. KLEIN (*Z. physik. Chem.* **36**, 360; *C.-B.* **1901**, I, 723).

γ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beständigkeit; Licht; Wärme; Luft.* — Die aus der Verwitterung gezogenen Schlüsse, W. D. BANCROFF (*J. Phys. Chem.* **1**, (1897) 344), sind falsch, weil PbJ_2 nicht mit H_2O (2 Mol.) krist. BANCROFF (786). — Licht verändert das trockne nicht, zers. feuchtes (so auch direktes Sonnenlicht bei Luftzutritt) sehr langsam unter B. von $PbCO_3$, PbO_2 und Ausscheidung von J. Das J aufnehmende Stoffe beschleunigen. W. SCHMID (*Pogg.* **127**, (1866) 493). — Schmelzen [vgl. S. 382] an der Luft entwickelt J und bildet teilweise Bleioxyd. BRANDES. J entweicht schon wenige Grade über dem Schmp. Im übrigen s. $PbCl_2$ [S. 330]. BENRATH. Scheint nur im CO_2-Strom beständig zu sein; in ihm unzers. sublimierbar. In geschm. können sich durch Aufnahme von Luft-O über 30% Oxyjodid bilden. Die Oxydation scheint durch Pb beschleunigt zu werden. M. SCHTSCHERBAKOW (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 682; *C.-B.* **1905**, II, 957).

2. *Wasser- und Alkalihydroxyde.* — Schütteln mit W. gibt keine meßbare Erwärmung. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, (1883) 290). — L. in 1235 T. k. W., in 194 T. sd. zu einer farblosen Fl., DENOT; in 187 T. sd. BERTHEMOT (*J. Pharm.* **13**, (1827) 412). Bei 20° enthält die gesättigte wss. Lsg. 0.0017, bei 27° 0.002, bei 100° 0.0039 T. PbJ_2. LAISSAIGNE (*J. chim. méd.* **7**, (1830) 364; *Berz. J. B.* **12**, (1833) 152). Löslichkeit (Mittel aus je 2 Verss.; bei 100° extrapoliert aus der Kurve) nach D. M. LICHTY (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 472, 474):

t°	in 100 ccm Lsg.		in 100 g W.		D_0. [oder D_4.?]
	mg-Mole	g	mg-Mole	g	
0	0.096	0.0442	0.096	0.0442	1.00056
15	0.133	0.0613	0.133	0.0613	0.99983
25	0.165	0.0762	0.166	0.0764	0.99798
35	0.224	0.1035	0.226	0.1042	0.99508
45	0.312	0.1440	0.315	0.1453	0.99153
55	0.374	0.1726	0.381	0.1755	0.98723
65	0.464	0.2140	0.473	0.2183	0.98268
80	0.637	0.2937	0.656	0.3023	0.97452
95	0.828	0.3814	0.859	0.3960	0.96709
100	0.895	0.420	0.927	0.436	

PbJ_2 ist viel weniger l. als $PbCl_2$ und $PbBr_2$. LICHTY (473). Löslichkeit 42300, DE KAY THOMPSON; bei 20.10° 47 mg/l oder 2.61 mg/l oder 2.61 mg-Aeq./l oder 1 g in 2127 ccm gesättigter Lsg. [vielleicht zu klein infolge Luftzutritts bei



Anordnung des ganzen Werkes:

Band I, 1. Abt.: **Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**
2. „ **Fluor, Chrom, Brom, Jod.**
3. „ **Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**

Band II, 1. „ **Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**
2. „ **Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**

Band III, 1. „ **Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**
2. „ **Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**

Band IV, 1. „ **Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**
2. „ **Blei,** Eisen.

Band V, 1. „ **Nickel, Kobalt, Kupfer.**
2. „ **Silber, Gold, Quecksilber.**
3. „ **Platin.** Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

Band VI. **Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen,** Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium usw.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

Für die ersten Teile dieser Lieferung muß, ebenso wie für die 149. (Blei, Bogen 1—4), ganz besonders auf die folgenden Nachträge verwiesen werden.

4.—206. Lief. (Band IV, Abt. 2, Bogen 25—36.)

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. C. Friedheim †

und

Professor Dr. Franz Peters

Inhalt: Blei und Verbindungen; bearbeitet von Prof. Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde u. Dr. Fr. Schaar-Rosenberg †, Charlottenburg. —Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München.



Heidelberg 1923

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29.

Grundpreis jeder Lieferung M. 3.—. Schlüsselzahl bei Erscheinen von Lief. 204—206: 600. Ausland: Jede Lieferung 3 Schw. Franken.



der Leitfähigkeitsbest. DENHAM]. Die Lsg. hat den Dissoziationsgrad 9.7% und die Leitfähigkeit [s. a. S. 116] 0.003384. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, 521; *Habilitationsschr., Leipz.* **1903**; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 245). Löslichkeit bei 25° 1.58 mg-Mol./l (unmittelbar bestimmt), C. L. VON ENDE (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 159), aus der spez. Leitfähigkeit 461.7 und 472.2, unter der Annahme völliger Dissoziation und der Ionenleitfähigkeiten 71.8 für $Pb^{··}$ und 76.4 für J', H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 39); bei 25° 1.64 mg-Mol./l. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1906). — Nicht vollständiges Lösen deutet auf Ggw. von Oxyjodid. Beim Lösen in sd. W. tritt etwas J-Geruch auf. CAVENTOU (*J. Pharm.* **17**, (1831) 266). Aus h. gesättigter Lsg. krist. reines PbJ_2. BOULLAY. Umkrist. aus h. W. verunreinigt mit Pb(OH)J. Schneller wirkt ein Wasserdampfstrahl. SCHTSCHERBAKOW. H. W. bildet aus frisch gefälltem kein Oxyjodid. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 22). Die Lsg. ist wohl so gut wie vollständig in $Pb^{··}$ und J' [s. dagegen $PbCl_2$, S. 332 und $PbBr_2$, S. 371] dissoziiert. VON ENDE. Zur Berechnung der Dissoziation vgl. H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* **71**, 725; *J. B.* **1897**, 46; *C.-B.* **1897**, II, 562). — Die gesättigte Lsg. wird durch KJ (als feines Pulver in einem Kästchen aus gehärtetem Filtrierpapier) sofort als feines Pulver, durch $Pb(NO_3)_2$ langsam kristallinisch gefällt. W. E. VAN WIJK (*Chem. Weekbl.* **14**, 315; *C.-B.* **1917**, II, 272). — L. in NaOH, F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 820), H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 178); in 25%ig. KOH ohne Zers. SCHTSCHERBAKOW.

3. *Stickstoffverbindungen.* — NH_3-Gas wird zu 2 und 4 Mol. gebunden, RAMMELSBERG, EPHRAIM; bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temp. nicht aufgenommen. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 27). Wss. NH_3 färbt, ohne zu lösen, langsam weiß. WITTSTEIN (*Repert.* **63**, (1833) 331). — KNH_2 bildet mit wachsender Menge $Pb_2N_2H_3J,PbNH$ und PbNK (?). FRANKLIN. — Hydrazin (wasserfreies) löst 0.02 g/ccm unter Gasentw. und Zers. (schwarzer Abscheidung). Aus der elektrisch schlecht leitenden Lsg. fällt an der Kathode ein schwarzer, in HCl l. Nd. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 819). — NO_2 spaltet schon bei gewöhnlicher Temp. J ab und führt in endothermischer Rk. (—10 WE.) sehr schnell in PbO über. V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1092; *Compt. rend.* **126**, (1898) 1352; *Ann. Chim. Phys.* [7] **13**, (1898) 223). — HNO_3 in kleinen Mengen vermehrt die Löslichkeit in W., langsamer als die Konz. des Zusatzes steigt, z. B. um 0.07 Millimol./l (4.43%) bei 0.001 n. HNO_3, um 0.26 (16.45%) bei 0.01 n., um 0.65 (41.13%) bei 0.051 n. Aehnlich verhält sich KNO_3, z. B. bei 0.04 n. KNO_3 + 0.01 n. HNO_3 Zunahme der Löslichkeit 0.65 Millimol., also wie bei 0.05 n. HNO_3 [s. dagegen $PbBr_2$, S. 372]. Es bilden sich wohl komplexe Mol. VON ENDE (161). Ll. in verd. HNO_3. R. BENEDIKT, auch mit L. GANS (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 43, auch 181). $(NH_4)NO_3$-Lsg. verhält sich wie wss. NH_3. WILTSTEIN. Sd. Lsg. von $NaNO_3$ oder KNO_3 löst amorphes in beträchtlicher Menge und läßt es beim Erkalten in goldgelben Blättchen kristallisieren. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 509). $Pb(NO_3)_2$ in genügender Verd. (0.001 und 0.002 mol.) vermindert die Löslichkeit des PbJ_2 von 0.002873 $PbJ^·$-Ionen bei 25° auf 0.002358 und 0.002155. Das Prod. aus der Konz. der $Pb^{··}$-Ionen und dem Quadrat der Konz. der J'-Ionen bleibt ungeändert. Die spez. Leitfähigkeit der unter-(über-)sättigten Lsg. von PbJ_2 in W. 4021 (4041) $\times 10^{-7}$ SE. wird durch 0.002 Aeq./l $Pb(NO_3)_2$ 5797 (5792), durch 0.00307 Aeq. 6799 (6795) $\times 10^{-7}$ SE. A. A. NOYES u. E. H. WOODWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 197, 199; *Z. physik. Chem.* **26**, 156). Einw. von $Cu(NO_3)_2$ und von $AgNO_3$ s. unter 6. [S. 387].

4. *Schwefelverbindungen.* — Gelbes Ammoniumsulfid bildet unter bestimmten Bedingungen $Pb_3S_4J_2$ [s. dieses]. HOFMANN u. WÖLFL. — SO_2 (überschüssige konz. wss. Lsg. im geschlossenen Rohr) führt bei gewöhnlicher Temp. teilweise, in der Wärme fast vollständig in $PbSO_3$ und HJ über. Na_2SO_3 setzt zu $PbSO_3$ und NaJ um, vollständig bei nahezu 2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. PbJ_2. A. MICHAELIS u. G. KOETHE (*Ber.* **6**, (1873) 999). — $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. färbt schneller weiß als NH_3. WITTSTEIN. $MgSO_4$-Lsg. setzt, umso schneller je konzentrierter sie ist, zu $PbSO_4$ und MgJ_2 um, welch letzteres etwas PbJ_2 löst. Das Gleichgew. schwankt mit der Konz. der $MgSO_4$-Lsg. Enthält diese bei 15° 48.70 (182.63) g $MgSO_4$, so zeigt die Endfl. 36.26 (127.62) g $MgSO_4$ und 28.86 (127.48) g MgJ_2. Mit steigender Temp. wächst in der Lsg. die Menge des MgJ_2 (und PbJ_2), während die des $MgSO_4$ abnimmt. Z. B. gibt eine Anfangsfl. mit 182.63 g $MgSO_4$ bei 51° eine Endfl. mit 121.28 g $MgSO_4$ und 142.45 MgJ_2, bei 100° eine mit 108.36 und 172.31. Die Graden, welche die Kurven gleicher Temp. schneiden, sind parallel der durch tang $\alpha = MgSO_4 : MgJ_2 = 120 : 278$ fest gelegten Richtung. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 227). Einw. von Ag_2SO_4 s. unter 6. [S. 387]. — Reichlich l. in wss. $Na_2S_2O_3$ farblos. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, 28; *J. B.* **1863**, 189).

5. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Cl wandelt in der Hitze in $PbCl_2$ um. BRANDES. — HCl-Gas zers. schon unter dem Schmp. HAUTEFUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, (1867) 200). Sd. HCl liefert immer PbClJ. V. THOMAS (*Compt. rend.* **126**. (1898) 1350). [S. a. die Verb.] L. in k. NH_4Cl-Lsg., BRETT; reichlich l. in h. BOULLAY. Die Lsg. gibt beim Erkalten gelbweiße Nadeln, wohl von einer Doppelverb., BOULLAY; von NH_4Cl,PbJ_2. VÖLCKEL. Es entsteht PbClJ [s. dieses]. V. THOMAS (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1351). 1 T. PbJ_2 gibt mit 2 T. W. und 2 T. NH_4Cl eine weiße Mischung, die erst beim Erhitzen allmählich klar wird. H. MAISCH (*Am. J. Pharm.; Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 672). KCl liefert ein Chloridjodid, A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 423 [II]); je nach den Mengenverhältnissen (wie auch NH_4Cl) Verbb. von 1 Mol. PbJ_2 mit 1, 3 oder 5 Mol. $PbCl_2$. E. FIELD (*Chem. N.* **67**, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 545). Die h. Lsg. von $PbCl_2$ in PbJ_2 setzt beim Abkühlen zunächst $PbCl_2$, dann PbJ_2 (bei Sättigung mit PbJ_2 dieses sofort), dann $3PbCl_2,PbJ_2$, hierauf immer ärmer an J werdende Körper und zuletzt reines $PbCl_2$ ab. V. THOMAS (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1329). — L. in HBr, B. THORP (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 232); ll. unter sehr langsamem Angriff. Die gekochte Lsg. liefert beim Abkühlen zunächst stark jodhaltige Kristallkrusten, später gelbgrüne Nadeln, deren Zus. zwischen PbBrJ und $PbBr_2$ schwankt. THOMAS (1236). NH_4Br und KBr geben Bromidjodide. MOSNIER (II, 422). L. in KBr. [Weiteres unter Pb und K.] $PbBr_2$ verhält sich ähnlich wie $PbCl_2$. Das zuerst ausgeschiedene $PbBr_2$ geht in $PbBr_2J$ über, wenn es in Berührung mit der weiter erkaltenden Fl. bleibt. Beim Erhitzen der Lsg. zers. sich jene Verb. Läßt man nun abkühlen, so krist. zunächst PbJ_2; dann treten dieselben Erscheinungen wie vorher auf. Dieses Verhalten hängt mit der Dissoziation der gemischten Salze, die in allen Verhältnissen entstehen können, bei höherer Temp. zusammen. THOMAS (1236, 1329). — Gesättigte J-Lsg. löst bei 20° 2.16×10^{-3} Mol./l. P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* **73**, (1911) 173). Fast unl. in verd. HJ, ll. in stärkerem, V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 681); wl. in HJ. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **114**, (1892) 300, 802). Setzt man zu der bei 10° gesättigten Lsg. in W. (etwa 0.6 g PbJ_2 in 1 l) allmählich HJ, so fällt zunächst PbJ_2, dessen Menge allmählich wächst, bis die Konz. an HJ so groß geworden ist, daß $PbJ_2,HJ,5H_2O$ entstehen kann. Dann nimmt mit wachsender HJ-Konz. die Menge des wieder in Lsg. gehenden

PbJ_2 schnell zu. A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 719). HJ (1 Mol. in 2 l) und KJ (1:40 T. W.) fällen in einigen Tropfen PbJ_2-Lsg. (0.5 g/l) sofort. Der seidige Nd. von PbJ_2 erfordert zum Wiederauflösen beträchtliche Mengen W. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, (1883) 292). Beim Kochen von PbJ_2 mit NH_4J und W. entsteht $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$. FIELD. Die Verb. mit NH_4J wird durch W. und durch Alkohole zers., die Verbb. mit $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$ nicht. MOSNIER (II, 426). Aus saurer HJ- oder mit J gesättigter KJ Lsg. wird kein J chem. gebunden. Es krist. PbJ_2 oder K_2PbJ_4. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 252). [S. a. bei den Bleioxyjodiden.] L. in den konz. Lsgg. von KJ, NaJ, BaJ_2, SrJ_2, CaJ_2 und MgJ_2, BERTHEMOT, auch in den verschiedensten andern Metalljodiden zu komplexen Verbb., MOSNIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 444; II, 389), die durch W., BERTHEMOT, und A. (auch Methylalkohol und W. oder $(C_2H_5)_4O_3$ enthaltendem Ae.) abgeschieden werden. MOSNIER. Alkyljodide fällen. L. in $N(C_6H_5)H_3J$ in einer von dessen Konz. abhängigen Menge. MOSNIER (II, 385). Die Löslichkeit des PbJ_2 in W. (0.002873 Aeq./l bei 25°) nimmt durch KJ ab, durch 0.001969 Aeq. auf 0.001770, durch 0.002982 auf 0.001351. Allgemeines Gesetz wie bei der Beeinflussung durch $Pb(NO_3)_2$ [S. 385]. Die spez. Leitfähigkeit der unter- (über)-sättigten Lsg. von PbJ_2 in W. 4021 (4041) $\times 10^{-7}$ SE. wird durch 0.002 Aeq./l KJ 5313 (5339), durch 0.003077 Aeq. 6173 (6192) $\times 10^{-7}$ SE. NOYES u. WOODWORTH (199, 196). Beim Einrühren von krist. PbJ_2 in KJ-Lsg. (1 Aeq. in 2 l) sinkt die Temp. zunächst etwas (0.01° bis 0.02°), steigt dann aber sofort stärker (0.02° bis 0.03°), sodaß anscheinend PbJ_2 sich zunächst löst und dann das Doppelsalz allmählich wieder ausfällt. BERTHELOT. Viel leichter l. in KJ als $PbBr_2$ in KBr. HERTY (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 126). Die Konz. der Ionen in der Lsg. bleibt in derselben Weise wie bei der Löslichkeit in $Pb(NO_3)_2$ ungeändert. NOYES u. WOODWORTH. Die Löslichkeit wächst mit der Menge des KJ. Bringt man PbJ_2 in KJ-Lsg., so löst sich darin zunächst eine geringe Menge, bläht sich dann auf und geht in einen weißen Kristallfilz von $K_2PbJ_4,4H_2O$ [s. dieses] über. Aehnlich verhalten sich NaJ und NH_4J. A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1341; *Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 227). Löslichkeit in konz. KJ-Lsg. bei 25° nach BALCOM bei R. ABEGG u. FR. AUERBACH (*Handb. anorg. Chem., Leipzig* 1909, III, 2, 667):

Mol. KJ/l	1.54	2.0	3.0	4.0	6.0
Ionisationsgrad des KJ	0.785	0.775	0.735	0.68	etwa 0.55
Mol. PbJ_2/l	0.000917	0.0155	0.0300	0.04755	> 0.06696
$[PbJ_4'']:[J']_2 \times 10^7$	4.9	5.0	4.5	4.6	3.4 (?)

Aus der annähernden Konstanz von $[PbJ_4'']:[J']_2$ folgt, daß die Lsgg. PbJ_4'' oder K_2PbJ_4 enthalten. PbJ_3' würde für den Ausdruck stark mit der Konz. steigende Werte erfordern. ABEGG (*a. a. O.*, 668). [Weiteres unter Pb und K.] Mit LiJ gelbe Nadeln von $LiPbJ_3,5H_2O$. A. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* **26**, 216; *J. B.* 1894, 666). — $N_2H_5J_3$ wird in NH_3, Jodid und Hypojodit (beim Erhitzen Jodat) zers. [Vgl. ds. Handb. I, 2, 378.] F. D. CHATTAWAY (*Chem. N.* **74**, 267; *J. B.* **1896**, 404).

6. *Metalle und ihre Salze.* — [S. a. vorher.] — Kochen mit Fe bei Ggw. von W. zers. in Pb und sich lösendes FeJ_2. Zn wirkt noch leichter. BERTHEMOT (*J. Pharm.* **13**, (1827) 412). — $Cu(NO_3)_2$ setzt zu $Pb(NO_3)_2$, CuJ und J um. [Umkehrung der Rk. bei $Pb(NO_3)_2$, S. 255.] P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* **73**, (1911) 173). $AgNO_3$ wirkt nicht, Ag_2SO_4 scheidet $PbSO_4$ ab. A. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4612). Aus sd. $AgNO_3$-Lsg., die unvollständig mit PbJ_2 gesättigt ist, kristallisieren farblose quadratische Säulen von $Pb(NO_3)_2$, $8AgNO_3,4AgJ$, nach fortgesetztem Kochen mit PbJ_2 das Salz $Pb(NO_3)_2$,

$2AgNO_3,2AgJ$. C. STÜRENBERG (*Arch. Pharm.* [2] **143**, (1870) 12). [S. ds. Handb. V, 2, 222.]

7. *Kohlenstoffverbindungen.* — In der Lsg. bildet sich an der Luft $PbCO_3$ und HJ (das weiter J und H_2O liefert), wodurch der el. Widerstand steigt. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 40). Lsgg. von Na_2CO_3, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ oder $MgCO_3$ (diese am langsamsten) liefern $PbCO_3$ und eine Lsg. des fremden Jodids. BERTHEMOT. $(NH_4)_2CO_3$ färbt schneller als wss. NH_3 weiß. WITTSTEIN. $KHCO_3$ bildet $PbCO_3$, A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1456); in der Aufschwemmung in KJ-Lsg. $PbCO_3$, dann (bei 15° sobald 4 g in 100 ccm W. neben 170 g KJ vorhanden sind) weiße seidige Nadeln von $K_2PbJ_4,4H_2O$ [s. dieses]. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 239). — Wohl wl. in Alkohol. HENRY. Amylalkohol löst bei 133.5° 0.2 g/l. LASCZCZYNSKI (*Ber.* **27**, (1894) 2238). Unl. in Benzol. A. P. N. FRANCHIMONT (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1883) 55). Unl. in Aceton. W. EIDMANN (*Dissert., Gießen* 1889; *J. B.* **1890**, 69). Aceton löst bei 59° 0.2 g/l. LASZCZYNSKI. Ae. färbt sich bei wiederholtem Kochen pomeranzengelb durch J und hinterläßt ein blaß gelbes Bleioxyjodid. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 148). — L. in Ameisensäure, 0.25 g in 100 g 95 %ig. bei 19.8° (in W. 0.081); 100 ccm Lsg. enthalten 0.2844 g. O. ASCHAN (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 1117). Essigsäure vermehrt nicht die Löslichkeit in Wasser. DENOT. $KC_2H_3O_2$-Lsg. löst zu $KC_2H_3O_2,2PbJ.C_2H_3O_2$ [?]; die Acetate des $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot}$ lösen unter doppelter Umsetzung, viele andere PbJ_2 als solches. 100 ccm h. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. lösen 12 g PbJ_2 unter Entw. von J-Dampf und Trübung der grün werdenden Fl. Diese besteht nach dem Filtrieren im wesentlichen aus $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und hält Spuren J sowie $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gel. Der braune pulvrige Nd. erweist sich als ein Gemenge von PbJ_2 und Cu_2O mit Spuren J. Bei Zugabe von 7 g PbJ_2 zur sd. Lsg. von 10 g $HgC_2H_3O_2$ in 40 ccm W. fällt sofort rotes HgJ_2. 100 ccm konz. $NaC_2H_3O_2$-Lsg. lösen in der Kälte leicht 2 g PbJ_2, beim Kochen 4 g, in Ggw. von 0.4 ccm Eisessig bis 12 g. Größere Mengen Essigsäure vermehren die Löslichkeit nicht. Von andern Acetaten lösen 100 ccm h. konz. Lsgg.:

Acetat des	NH_4	Li	Ba	Ca	Mg	Al	Cr	U	Zn	Fe	Co
g PbJ_2	160	18	20	23	10	Spur	20	Spur	Spur	10	5

Auch $Mn(C_2H_3O_2)_2$ löst PbJ_2 als solches. D. TOMMASI (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, (1872) 170; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 337). L. in wss. Acetaten des NH_4, K und Na unter B. von Jodidacetaten nur, wenn diese im starken Ueberschuß vorhanden sind und zugleich (außer beim K-Salz) etwas Essigsäure zugegen ist. Sonst entsteht Pb(OH)J, oder PbJ_2 scheidet sich aus. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 5, 13). Wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ führt fast vollständig in Pb(OH)J über; auch alkoh., wenn nicht verhältnismäßig viel Essigsäure zugefügt wird. Die Löslichkeit ist dann nur $^1/_6$ von der in $NaC_2H_3O_2$. WHITE (18). L. in alkoh. Lsgg. der Acetate des NH_4, K und Na zu unbeständigen Doppelacetojodiden, in h. alkoh. eisessigsaurer $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu Bleiacetojodidacetat. WHITE (6, 18). [Näheres unter Pb und C, K und Na.] Gut l. in alkal.-amkal. $NaH_4C_4O_6$-Lsg. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 821); H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 182). Ammoniumsuccinat färbt langsam (wie NH_3) weiß. WITTSTEIN. — Unl. in wasserfreiem Aethylamin, mit dem es wahrscheinlich eine Verb. bildet. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 538). L. in Anilin bei 13° 5 g/l, bei 184° 11 g. HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 704); LASZCZYNSKI. Swl. in Pyridin. PINCUSSOHN. Zll. in sd. Chinolin. WM. GOEBBELS (*Ber.* **28**, (1895) 794). [Weiteres unter Pb und C.] — L. in HSCN ohne B. eines komplexen

Salzes. B. THORP (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 231). Unl. in Allylsenföl. J. H. MATHEWS (*J. Phys. Chem.* 9, (1905) 647). — Isobutychlorid ersetzt beim Erhitzen wenig J durch Cl, B. KÖHNLEIN (*Ann.* 225, (1884) 173), Benzylchlorid bei Ggw. von A. im Einschmelzrohr langsam etwas. R. BRIX (*Ann.* 225, (1884) 161). Bromkohlenwasserstoffe, die zwei oder mehr Halogenat. an zwei oder mehr C-At. gebunden enthalten, tauschen mit festem PbJ_2 ihr Br aus. Dabei entstehen unter J-Abscheidung aus gesättigten Kohlenwasserstoffen ungesättigte oder ungesättigte Halogenabkömmlinge. M. WILDERMANN (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 21, 24). So gut wie unl. in, selbst sd., Methylenjodid. J. W. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 346).

δ) *Zusammensetzung.*

			BRANDES.	DENOT.
Pb	207	44.9	44.98	44.10
2J	254	55.1	55.02	54.85
PbJ_2	461	100.0	100.00	98.95

BRANDES analysierte eine blättrige Verb. — Käufliches enthielt 45.9 (44.8) % Pb, 52.0 (54.2) J, Summe 97.9 (99.0); war durch Oxyjodide und fremde Salze (KJ) verunreinigt. BERTHELOT (293).

b) *Kolloides.* — Durch Eintropfen des Fällungsmittels in Bleilsg. lassen sich Tropfen erzeugen, die mit einer durchsichtigen Haut von kolloidem PbJ_2 überzogen sind. Dieses geht nach längerer Zeit in den grob kristallinischen Zustand über. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145). — Unter Zusatz von Gelatine entstehen aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und KJ kolloide anisotrope Lsgg., im auffallenden Licht grüngelb, im durchfallenden braun. W. REINDERS (*Koll. Z.* 21, (1917) 161). — Man fällt aus 5 ccm einer 5%ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (3.85% Na) mit 15 g einer 20 %ig. Bleiacetatlsg. das Pb-Salz der Protalbinsäure, löst es wieder in NaOH, versetzt mit Lugol'scher KJ-Lsg. und dialysiert die unter Auftreten von starkem Jodoformgeruch entstehende kolloide Lsg., die rotbraun im durchscheinenden und grünlichgelb opalisierend im auffallenden Lichte ist, zur Entfernung von überschüssigem J usw., wobei sich auf dem Dialysator eine reichliche Menge von seidenglänzenden gelblichen, beim Umrühren Schlieren bildenden Kristallen (vermutlich PbJ_2) abscheidet. Die hiervon abfiltrierte braune Fl. wird eingeengt und der Rückstand getrocknet. — Gelbbraune Lamellen, ll. in W. — Gef. 10.61% Pb, 10.98 J, 4.46 Na (10.98% J entsprechen nur 8.95% Pb; der Ueberschuß ist als Oxyd in der Verb. enthalten). W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloider Metalle und ihrer Verbb., Dissert., Erlangen* 1904, 32).

C. *PbJ_4, Blei(4)jodid, Bleitetrajodid, Plumbijodid. H_2PbJ_6.*(?) — S. a. unter D, b). — 1. Ist neben J vermutlich in der erstarrten Schmelze von PbJ_2 enthalten. CZEPINSKI (256). — 2. Kann nicht wie H_2PbCl_6 [S. 344] durch Elektrolyse von wss. HJ, D. 1.42, zwischen Pb-Elektroden erzeugt werden. Der Widerstand steigt bald durch Ablagerung einer dicken Schicht von PbJ_2 auf der Anode stark an. Die braune Anodenfl. ist mit PbJ_2 gesättigt, das durch mäßigen Zusatz von W. reichlich ausfällt, und gibt mit $C_5H_5N.HJ$ einen graugrünen kristallinischen Nd. von der annähernden Zus. $(C_5H_2NH)_2PbJ_6$, jedenfalls durch Addition von J an $(C_5H_5NH)_2PbJ_4$ entstanden. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 779). — 3. Bei der Elektrolyse von geschm. PbJ_2 scheint sich ein Bleiperjodid zu bilden [auch A. HELFENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 255)], das bei stärkerem Erhitzen J entwickelt. FARADAY (*Pogg.* 33, (1834) 485). Die Verb. entsteht wahrscheinlich nicht, wenigstens nicht in nennenswerter Menge. G. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 1). — 4. Bildet sich vielleicht zunächst bei Einw. von KJ auf $PbCl_4$. H. FRIEDRICH (*Monatsh.* 14, (1893) 514). — 5. Nach PIFFARD (*Chem. N.* 3, 151; *J. B.* 1861, 140) sind die von ihm aus Lsgg. von 1 oder 2 At. J in wss. KJ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ erhaltenen dunklen Ndd. Bleiperjodide, nach ERLENMEYER (*Z. Chem.* 1861, 152) Gemenge von PbO_2 mit PbJ_2. — 6. Setzt man zu einer Bleisalz enthaltenden KJ-Lsg. NaClO, so fällt, wenn letzteres überschüssiges Na_2CO_3 auf-

weist, „blaues", bei nicht überschüssigem „braunes Bleijodid". SCHLAGDENHAUSEN. — Ueber „blaue" Bleijodide s. a. unter II, A[1]. — Ueber ein vermeintliches Perjodid s. unter $3KJ,3J_2,5Pb(C_2H_3O_2)_2$.

D. *Bleijodidjodwasserstoffe.* a) *Blei(2)-verbindungen.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — 1. Wird HJ mit Bleifeile längere Zeit der Luft ausgesetzt, so scheiden sich allmählich weiße Kristalle ab, die sich beim Kochen in der Mutterlauge lösen und beim Erkalten schöner wieder erhalten werden. — 2. Aus der Lsg. von PbJ_2 in h. HJ. — Weiße seidenglänzende Nadeln. Verliert allmählich in der Leere oder an trockner Luft, schnell beim Erhitzen HJ. Auch k. W. zieht HJ aus, mit nur wenig PbJ_2. Vollständig l. in sd. W.; beim Erkalten krist. nur PbJ_2. GUYOT, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [2] 2, (1836) 247).

β) $PbJ_2,HJ,5H_2O$. — Man rührt PbJ_2 mit W. an, sättigt den Brei mit HJ, wobei sich PbJ_2 unter Erwärmung löst, und läßt abkühlen. Bildungswärme für W. fl. +23.3, für W. fest +16.1 WE. — Gelbe Kristalle, heller als PbJ_2. Gibt im Lichte und an der Luft den HJ ab und färbt sich durch Ausscheidung von J rot. Wärme und Mischen mit mindestens dem 25fachen Gew. W. (dabei wird Wärme absorbiert) zers. in PbJ_2 und HJ. — Gef. 30.4% Pb, 55.9 J, 17.9 HJ (ber. 30.5, 56.1, 18.0). BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, (1880) 1026; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 88).

b) *Blei(4)-verbindung* [?]. — S. a. unter C. — Alkalisalze konnten nicht dargestellt werden. Als K-Verb. wurde $K_3Pb_2J_8,4H_2O$ [$K_9Pb_4J_{19},10H_2O$, A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 97)] erhalten. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 346). — Ein Pyridin- und Chinolinsalz bestehen vielleicht. [S. unter Pb und C.]

II. Blei, Jod und Sauerstoff. A. *Bleioxyjodide. Basische Bleijodide.* A[1]. *Unbestimmte Körper.* — Durch Einw. von J und W. auf $3PbO,H_2O$ entstehen blaue und violette Körper, DURAND (*J. Pharm. Chim.* [3] 2, (1842) 311), JAMMES (*J. Pharm. Chim.* [3] **3**, (1843) 356), FILHOL (*Compt. rend.* **19**, (1844) 761; *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 382), BERZELIUS (*Handb.*, 2. französ. Aufl., **4**, 73), die Gemenge und durch eine lackartige Anlagerung von J an $3PbO,H_2O$ gefärbt sind. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 253 [II]). [Vgl. dazu A[3].] — 1. J-W. färbt $3PbO,H_2O$ sofort gelb, dann braun und schließlich bei überschüssigem J dunkelviolett. Die M. riecht stark nach J, färbt sofort Stärkepaste, verliert das J durch W., A., Ae., CS_2 und durch Erhitzen. Bei diesem geht auch H_2O fort und hinterbleibt ein gelbes wechselndes Gemenge aus PbJ_2 mit überwiegendem PbO. U. Mk. ist das kristallinische $3PbO,H_2O$ kaum, das mehr oder weniger flockige oder gallertartige stark gefärbt. — 2. Benutzt man bei der Darst. von A[2], b, β) J-haltige KJ-Lsg., so werden die Kristalle von $Pb_2OJ_2,{}^1/_2H_2O$ kaum gefärbt, während überschüssiges $3PbO,H_2O$ wie nach 1. dunkelviolett, fast schwarz wird. — 3. $PbO_2,3H_2O$ [s. a. dieses, S. 226], das in kleiner Menge in eine mit $KHCO_3$ versetzte KJ-Lsg. gebracht wird, geht, während sich J abscheidet, in eine braune voluminöse M. über, die bald zu einem gefärbten Nd. zusammensinkt. Dieser besteht aus wenig gefärbten Kristallen und aus amorphen Flocken, die von braun grün und schließlich schnell dunkelblau werden. Die amorphen, nur an der Oberfläche krist. MM. verschwinden, wenn die Färbung verschwindet. Der blaue Körper enthält bald sehr wenig, bald mehr J, das beim Erwärmen, an verd. Alkalihydroxydlsgg., an schwache HCl und an die gewöhnlichen Lösungsmittel des J abgegeben wird. Allmählich verblaßt die Färbung, und es krist. K_2CO_3,Pb_2OJ_2 oder, wenn $KHCO_3$ im Ueberschuß ist, $K_2Pb_2(CO_3)_3$. DITTE (II, 250).

A[2]. *Blei(2)-oxyjodide allein.* a) *Allgemeines* und *Verschiedenes.* — Trägt man überschüssiges $3PbO,H_2O$ in KJ-Lsg. unter Luftabschluß ein, so können bei derselben Temp. die Mengen des entstandenen KOH den verschiedensten Mengen von KJ das Gleichgew. halten, z. B. bei 18° in 100 g W.

KOH	7.2	18.2	22.1	28.0
KJ	8.0	35.0	45.5	60.0

Diese Gleichgeww. beschränken sowohl die Einw. von überschüssigem PbO,aq. auf KJ als auch die von überschüssigem PbJ_2 auf KOH, die in beiden Fällen PbO,PbJ_2 gibt. Wird das Gleichgew. durch einen großen

Ueberschuß von KOH gestört, so stellt sich ein neues ein unter B. der Verb. $5PbO,PbJ_2,7H_2O$. Ditte (I; II, 233). Es ist nicht sicher, daß wirklich zwei Bodenkörper vorhanden waren. Die drei letzten Verhältnisse KOH:KJ deuten vielleicht auf ein Doppelsalz. Strömholm (439). — Ueber B. beim Erhitzen von PbJ_2 s. S. 384. — Käufliches PbJ_2 enthält eine kleine Menge Oxyjodid. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 293).

b) PbO,PbJ_2. *α) Wasserfrei.* — Von Gregory (*J. Pharm.* 18, (1832) 24) für PbJ gehalten. — 1. Man fällt KJ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in starkem Ueberschuß, läßt den Nd. einige Zeit mit der Fl. in Berührung und kocht freies PbJ_2 mit W. aus. Die pomeranzengelbe Farbe des Nd. geht in blasseres Gelb über, und die Fl. enthält freie Essigsäure. Auch durch Zusammenbringen von 100 T. PbJ_2 mit Bleizucker-Lsg. während mehrerer Tage unter Schütteln. Ausbeute 147 bis 148 T. Brandes (*Ann.* 10, (1834) 269); Denot (*J. Pharm.* 20, (1834) 1). Fällung in Kieselsäuregel, das in dem einen Schenkel eines U-Rohrs mit KJ, in dem andern mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ überschichtet wird: Ringe. H. N. Holmes (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1187). — 2. Man fällt KJ mit gewöhnlichem Bleiessig [der ungefähr 1 Mol. PbO auf ein 1 Mol. $CH_3.CO_2$ zu enthalten pflegt]. Brandes. — 3. Man läßt PbJ_2 mit starkem NH_3 10 Stdn. auf dem Sandbad. Die Verb. enthält H_2O. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade und bei dreitägigem Stehen bei Zimmertemp. werden die Ergebnisse etwas anders [s. unten]. [Vgl. a. bei f) und h).] J. Wood u. J. L. Borden (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1884) 220; *Chem. N.* 52, (1885) 44). — 4. Erhitzen von PbO,PbJ_2,J_8 auf etwa 200°. M. Gröger (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] 101, (1892) 417; *Monatsh.* 13, (1892) 510). — 5. Entwässern von *β)* oder *γ)*. Ditte (II, 231); D. Strömholm (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 440).

Blaß zitronengelber Nd., Brandes; grüngelbe Nadeln, Gregory; nach (4) chromgelb, Gröger; nach (5) goldgelb. Ditte (232); Strömholm. — Schm. zwischen 300° und 350°, unter Entw. weißer Nebel und Dämpfe von J, zu einem bernsteinfarbenen durchsichtigen sehr elastischen Glase, das neben PbO noch etwas J und SiO_2 enthält. Denot. Bildungswärme aus festem PbO und PbJ_2 + 1.6 WE. G. André (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 128). — Cl verwandelt beim Erhitzen in $PbCl_2$. — Unl. in sd. W.; wss. KJ verändert nicht. Brandes. Klar l. in h. verd. Essigsäure. Beim Erkalten der farblosen Lsg. scheiden sich goldgelbe Flitter von PbJ_2 [Brandes, Denot] ab (gef. 66.83% PbJ_2, ber. 67.39). Gröger.

	Berechnet von Kraut.		Ditte.	Brandes. nach (1)	Denot. (1)	Gregory.	Wood u. Borden. (3)		Ditte. (5) I.	II.
2Pb	414	60.53	60.64	60.13	60.45	62.1	60.11	60.37	60.00	61.30
O	16	2.34	2.34						3.34	2.40
2J	254	37.13	37.02		36.88	37.9			36.66	36.40
Pb_2OJ_2	684	100.00	100.00						100.00	100.00

Gef. 66.83% PbJ_2 (ber. 67.39). Gröger. — Wurde nach (3) auf dem Wasserbade gearbeitet, so enthielt das Prod. 62.50 und 61.60% Pb, bei dreitägigem Stehen bei 18° bis 20° 58.82, bei diesem und darauf folgendem 7 stündigen Erhitzen auf dem Sandbade, wobei das PbJ_2 ständig mit NH_3 bedeckt gehalten wurde, 63.25, auf dem Wasserbade 64.13. Diese Zahlen und die obigen nach Abzug des [nicht angegebenen, s. Darst. (4) von *γ)*] H_2O-Gehaltes in der Verb. Wood u. Borden. — I. Aus der mit $3PbO,H_2O$; II. aus der mit PbO_2 erhaltenen Verb *β)*. Ditte.

β) Mit ½ Mol. H_2O. — [Wie getrocknet? Für die nach Darst. 2. und 3. entstehende Verb. gibt Ditte kein H_2O an.] — 1. Man läßt $3PbO,H_2O$ in überschüssiger KJ-Lsg. unter Luftabschluß stehen, bis das schwach gelb getönte Umwandlungsprod. krist. Ueberschüssiges PbO bildet PbJ_2 und KOH und das letztere zers. das erstere. Ditte (II, 231). Bei sehr großem Ueberschuß von KOH entsteht h, β²). A. Ditte (*Compt. rend.* 92 (1881) 1454 [I]). Ist J im KJ gel., so können nebenbei

gefärbte Prodd. [s. A[1].] entstehen. DITTE (II, 235). — 2. Eintragen von PbJ_2 in wss. KOH unter Luftabschluß. Die Umsetzung kann in derselben Fl. wie die nach 1. vor sich gehen. DITTE (232). — 3. Bringt man $PbO_2,3H_2O$ in, selbst sehr verd., KJ-Lsg., so erscheinen bei Luftabschluß nach einigen Stunden weiße glänzende Nadeln der Verb., deren Zahl sich langsam vermehrt. Zunächst entstehen (unter Freiwerden von J) PbO, aq. und KOH. Bei kleiner Menge KJ kommt die Rk. bald zum Stillstand. weil sich ein Gleichgew. zwischen KOH und KJ einstellt; das freie J wird durch das PbO_2 in HJO_3 übergeführt, und dem Oxyjodid mengen sich überschüssiges $PbO_2,3H_2O$ und PbO bei. DITTE (II, 242). — Farblose durchsichtige Kristalle. Erhitzen verjagt das H_2O und färbt goldgelb, schm. dann und entw. J-Dämpfe. KOH führt in h, β) über. Säuren lösen zunächst PbO, das PbJ_2 später schwieriger. — Gef. nach (1) 1.31% H_2O (ber. 1.32). DITTE (II, 231).

γ) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* Pb(OH)J. — 1. Man fügt zur sd. Lsg. von 400 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 1 l W. 30 bis 40 ccm Eisessig, dann eine recht h. Lsg. von 20 g KJ in 100 ccm W., filtriert in 1 l sd. W. und erhitzt 5 bis 8 Stdn. auf dem Wasserbade. In der Kälte unter denselben Bedingungen wie Pb(OH)Cl [S. 349]. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 189). — 2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (ziemlich konz., auch k.) führt frisch gefälltes PbJ_2 in Pb(OH)J über; andere Acetate langsamer. WHITE (23). Zers. der Doppelsalze von $PbJ.C_2H_3O_2$ mit den Acetaten des NH_4 (a), K (b) und Na (c) durch W., namentlich bei Zusatz von $Pb(C_2H_3O_2)_2$. [Vgl. jene Verbb.] Das K-Salz wird am langsamsten zers. Starker Ueberschuß an Essigsäure darf nicht zugegen sein. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 21). — 3. Aus $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch KJ. [S. dagegen DENOT unter c).] KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, (1847) 281). — 4. PbJ_2 wird mit NH_3 versetzt, bis die Fl. alkal. ist. STRÖMHOLM (440). [Vgl. WOOD u. BORDEN unter α).] — 5. Kochen von PbO,PbJ_2,J_8 mit Wasser. GRÖGER (418).

Gelbliche, durchsichtige, diamantglänzende, bis 1 mm lange und 0.5 mm dicke Prismen. Rhombisch-bipyramidal; 0.7476 : 1 : 0.8081. Kombination wie Pb(OH)Cl; optische Eigenschaften wie Pb(OH)Br [S. 374]. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*73°35'$, $(120):(\bar{1}20) = 67°32'$, $(012):(0\bar{1}2) = {}^*44°0'$. DE SCHULTEN. Hell schwefelgelb. WHITE. Lichtgelbe mkr. Nadeln. STRÖMHOLM. Gelblichweißer Nd. GRÖGER. — D^{15}. 6.827. DE SCHULTEN. — Bei 100° wasserfrei. KÜHN. Nach dem Erhitzen goldgelb. STRÖMHOLM. Verliert das H_2O bei Rotglut und schm. unter J-Abgabe. Zur Best. des H_2O mit überschüssigem PbO erhitzt. DE SCHULTEN. — Wl. in k. W. und in Alkohol. GRÖGER. W. greift nicht an. DE SCHULTEN. Kochen mit A. sowie KJ-Lsg. entziehen J. Alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. färbt sich braun, wahrscheinlich unter Fortnahme von J und B. von Bleioxyjodid. GRÖGER.

		DE SCHULTEN.	WHITE.				KÜHN.	STRÖMHOLM.	GRÖGER.
		nach (1)	(2, a)	(2, b)		(2, c)	(3)	(4)	(5)
Pb	58.97	58.83	58.97			58.58	59.19	58.76	59.46
O	2.28								
J	36.21	35.97	36.16	36.13	36.21	36.44		36.09	35.80
H_2O	2.56	2.65					2.73	2.48	2.57
Pb_2OJ_2,H_2O	100.02								

Die obigen ber. Zahlen von STRÖMHOLM. — Ber. 36.16% J, WHITE; 59.01 Pb. 36.17 J, 2.57 H_2O. GRÖGER.

c) $2PbO,PbJ_2$. — 1. Man kocht geschlämmtes PbO wiederholt mit neuen Mengen gesättigter PbJ_2-Lsg., bis Pb in Lsg. bleibt. Das Unl. ist fast doppelt so schwer wie das PbO, sodaß in ihm 1 Mol. PbJ_2 mit 2 Mol. PbO vereinigt ist. KÜHN. — 2. Aus $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch überschüssiges KJ. [S. aber b, γ).] DENOT. — Verhält sich beim Schm. wie b, α). DENOT.

			Denot.
3Pb	621	68.47	67.3
2O	32	3.53	3.5
2J	254	28.00	26.6
$Pb_3O_2J_2$	907	100.00	97.4

d) $Pb_{11}O_7J_5$ [?]. — Sollte nicht hier, wie auch bei e), verunreinigtes $3PbO,PbJ_2$ vorliegen? Peters. — Man leitet J-Dampf über stark erhitztes PbO_2, pulvert fein und wiederholt die Behandlung, bis die Zus. ungeändert bleibt. — Orangegelbes unschmelzbares Pulver. C. F. Cross u. S. Sugiura (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 406).

e) $Pb_9O_6J_4$ [?]. — Darst. aus PbO wie d). — Eigenschaften wie d). Cross u. Sugiura.

d)		Cross u. Sugiura.
Pb	75.30	74.62
O	3.70	
J	21.00	21.28
$Pb_{11}O_7J_5$	100.00	

e)		Cross u. Sugiura.
Pb	75.52	75.75
O	3.89	
J	20.59	20.11
$Pb_9O_6J_4$	100.00	

f) $3PbO,PbJ_2,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* [*Bzw.* $2PbO,Pb(OH)_2,PbJ_2$.] — 1. Man versetzt $Pb(OH)_2$ auf einmal mit etwa der doppelten für $6PbO,PbJ_2$ ber. Menge KJ-Lsg. und fügt unter sehr langem Schütteln noch mehr KJ-Lsg. hinzu, bis in der Lsg. das Pb vollständig verschwindet. — 2. Man versetzt b, γ) mit so viel wss. 0.05 n. NaOH, daß in der Lsg. (OH) : J = 0.006 n. : 0.074 n. wird. — Schwach lichtgelbe mkr. Kristallkörnchen; nach dem Erhitzen stark gelb. NaOH greift wenig an. Strömholm (439).

		Strömholm. nach (1)	(2)
Pb	72.12	72.07	71.63
O	4.19		
J	22.12	22.05	22.18
H_2O	1.57	1.76	1.62
$Pb_4O_3J_2,H_2O$	100.00		

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* [*Bzw.* $PbO,2Pb(OH)_2,PbJ_2$.] — 1. Sd. PbJ_2-Lsg. gibt mit überschüssigem NH_3 einen weißen pulverigen Nd. Kühn. — 2. Man erhitzt PbJ_2 mit starkem NH_3 38 Stdn. auf dem Wasserbad. Wood u. Borden (221). — Gef. 71.96% Pb, 3.41 H_2O (ber. 71.01, 3.08), Kühn; gef. nach Abzug des [nicht angegebenen] H_2O 74.10 Pb (ber. 73.26). Wood u. Borden.

g) $9PbO,2PbJ_2,2H_2O$. [*Bzw.* $7PbO,2Pb(OH)_2,PbJ_2$.] — Vielleicht eine Verb. von f) mit h). — Bleihydroxyd wird auf einmal mit nur wenig mehr KJ-Lsg., als für die B. von $6PbO,PbJ_2$ [vgl. dieses] erforderlich ist, und dann noch mit so viel KJ-Lsg. versetzt, daß das Pb aus der Lsg. verschwindet. Bei weiterem Zusatz sinkt die Alkaleszenz. — Ziemlich lebhaft gelb, etwas voluminös. — Gef. 76.64% Pb, 16.86 J, 1.37 H_2O (ber. 76.79, 17.14, 1.22). Pb : J = 2.78 : 1. Strömholm (438).

h) $5PbO,PbJ_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Entwässern von β²). Ditte (II, 234). — 2. Erhitzen von $2PbO,Pb(JO_4)_2,2H_2O$ [s. dieses] im Rohr. Langlois. — Gelb. — Gef. 78.55% Pb, 5.66 O [ber. ?], 15.79 J (ber. 78.88, 5.07, 16.05). Ditte (II, 234).

β) *Wasserhaltig.* β¹) *Mit unbekannter Menge H_2O.* — 1. Man erhitzt PbJ_2 mit starkem NH_3 68 Stdn. auf dem Wasserbad. Wood u. Borden (221). — 2. Zers. von $5PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [diese Verb. ist wohl gemeint, Gmelin] durch

überschüssiges KJ. — Verhält sich beim Schm. wie b, α). DENOT. — Gef. nach Abzug der [nicht angegebenen] Menge H_2O 78.94% Pb (ber. 79.31). WOOD u. BORDEN.

β²) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Konnte nicht erhalten werden. STRÖMHOLM (438). — Man behandelt PbJ_2 mit w. konz. KOH-Lsg. und läßt erkalten. DITTE (II, 234). Entsteht durch Zers. von $Pb_2OJ_2,{}^1/_2H_2O$ durch die stark überschüssige KOH. DITTE (I, 1455). — Weiße perlmutterglänzende strahlig vereinigte Nadeln. Erhitzen entwässert und färbt gelb. Säuren scheiden PbJ_2 ab. — Gef. 7.31% H_2O (ber. 7.37). DITTE (II, 234).

i) $6PbO,PbJ_2,2H_2O$. [*Bzw.* $4PbO,2Pb(OH)_2,PbJ_2$.] — Zu Bleihydroxydschlamm wird [vgl. a. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269] 0.05 n. KJ in kleinen Anteilen gesetzt, so lange die Lsg. jodfrei wird. — Schwach lichtgelbe etwas voluminöse M. von mkr. Nadeln. Nach gelindem Erhitzen und Erkalten ähnlich getönt wie die Cl-Verb. Verliert beim Erhitzen leicht Jod. STRÖMHOLM (437).

		STRÖMHOLM.	
Pb	78.96	78.66	78.80
O	5.24		
J	13.84	13.81	13.77
H_2O	1.96		2.09
$Pb_7O_6J_2,2H_2O$	100.00		

k) $Pb_9O_8J_2$ [?]. — Aus PbO und einem Gemisch von Luft und Joddampf wie d). — Gelbes Pulver. CROSS u. SUGIURA.

		CROSS u. SUGIURA.	
Pb	82.98	82.69	
O	5.71		
J	11.31	11.68	11.55
$Pb_9O_8J_2$	100.00		

A³. *Blei(2)-oxyjodid mit Jod.* a) PbO,PbJ_2,J_3. *Oder* $Pb_2(OH)_2J_5$. — 1. Man läßt die gemischten Lsgg. von 10 g J in 100 ccm abs. A. und von 50 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 150 ccm W. und 300 ccm abs. A. in einer Stöpselflasche gut verschlossen bei Zimmertemp. 14 bis 16 Stdn. stehen, filtriert von etwas Bleioxyjodid schnell durch ein mit A. befeuchtetes Filter ab, vermischt das Filtrat (a) sofort mit 1 l W., saugt den braunroten Nd. ab, wäscht mit k. CO_2-freiem W., läßt feucht liegen, bis der Jodgeruch verschwunden ist und trocknet über KOH im luftverd. Raum. GRÖGER (415). Mischt man alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit alkoh. J-Lsg. und fällt von Zeit zu Zeit eine filtrierte Probe mit W., so erhält man anfangs nur grauschwarzes J, dann rötlichgraue und braunrote, wie roter P gefärbte Ndd. (die Verb.), deren Menge allmählich abnimmt (Zers. durch das $Pb(C_2H_3O_2)_2$), bis kein Nd. mehr entsteht und durch größere Mengen W. sich wieder J abscheidet. Die Verb. entsteht vielleicht nach $4Pb(C_2H_3O_2)_2 + 10J + 10C_2H_5.OH = 2Pb_2OJ_5 + 9C_2H_3O.OC_2H_5 + 6H_2O$ oder durch Einw. von W. auf eine Verb. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit PbJ_2 bei Ggw. von J. [S. unter Pb, C und J.] GRÖGER (419). Darst. auch bei WELLS (310). Entsteht unrein unter den verschiedensten Bedingungen beim Verd. alkoh. Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und J (in einigen Fällen auch KJ) mit W.; aus $Pb(NO_3)_2$ nicht. Wahrscheinlich bildet sich die Verb. aus einer l., die $3KJ,5Pb(C_2H_3O_2)_2,6J$ [s. unter Pb und K] nahe steht. WELLS. — 2. Zu der $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. werden noch 3 ccm Eisessig gesetzt. Man verd. Filtrat (a) mit $1^1/_2$ l sd. W., läßt erkalten, filtriert die Kristalle ab, wäscht durch wenig k. A. das J fort, preßt zwischen Fließpapier und trocknet an der Luft. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 309). — 3. Man mischt konz. wss. Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und KJ_3, löst den feuchten Nd. in sd. A., filtriert und dunstet über H_2SO_4 ein. Ausbeute sehr gering. Häufig mit Pb(OH)J und andern Körpern verunreinigt. J. H. PRATT bei WELLS (308).

Dunkel bräunlich violettrotes Pulver. GRÖGER (417). Nach (1) rötlichbraunes Pulver; nach (2) schwarze stark glänzende Oktaeder, anscheinend tetragonal. WELLS. Bleibt an trockner Luft bei gewöhnlicher Temp. unverändert. Gibt bei 100° sehr langsam, bei 200° lebhaft J ab, wobei die Farbe plötzlich rein chromgelb wird und Pb_2OJ_2 entsteht. GRÖGER (417). Gew.-Verlust beim Erhitzen gef. 36.43 % (ber. für $J_3 + H_2O$ 36.84). WELLS (310). — Swl. in k. W. bräunlichgelb; wiederholtes Ausschütteln mit frischem W. macht die Farbe der Verb. blasser, mehr rotbraun. Sd. W. zers. zu gelblichweißem Pb(OH)J. L. in HNO_3 unter Austritt von Jod. KJ-Lsg. entzieht J. Swl. in k. abs. A. hellgelb unter Hinterlassen eines braunvioletten Rückstandes. Sd. A. scheidet dunkelgelbes Bleioxyjodid [$PbOJ_2$] ab. GRÖGER (417). Auch aus Mischungen von W. und A. nicht umkristallisierbar. WELLS (310). W. Essigsäure zers. in $Pb(C_2H_3O_2)_2$, PbJ_2 und J. L. in alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. braun; die gel. Verb. scheint langsam unter Entziehung von J und Abscheidung von unl. Bleioxyjodid zers. zu werden. GRÖGER (418, 417).

		GRÖGER.	
Pb	38.88	38.51	38.80
O	1.50		
J fest gebunden	23.85	24.05	24.12
J lose „	35.77	35.31	35.48
PbO,PbJ_2,J_3	100.00		

		WELLS.				PRATT.		
	nach	(1)	(2)			(3)		
Pb	38.23		38.54		38.22	37.84		37.32
O	1.48							
J fest gebunden	23.45 }	58.63	23.63 }	58.41	58.62	57.66	58.71	58.62
J lose „	35.18 }		34.78 }					
H_2O	1.66	1.80	1.83		1.82			
Pb_2OJ_2,J_3,H_2O	100.00							

b) $Pb_{11}O_{10}J_4$ [?]. — 1. Aus Pb_3O_4, — 2. aus PbO_2 wie A², k). — Gelbes unschmelzbares Pulver. D. 7.81. Sd. W. zieht kein J aus. CROSS u. SUGIURA.

		CROSS u. SUGIURA.		
	nach	(1)	(2)	
Pb	77.32	77.00	77.22	76.88
O	5.33			
J	17.35	17.14	17.49	17.44
$Pb_{11}O_{10}J_4$	100.00			

Kein J ist als J-O-Säure zugegen. CROSS u. SUGIURA.

B. *Bleijodate.* a) *Basisch.* $3PbO,Pb(JO_3)_2,2H_2O$. — 1. Schütteln von Bleihydroxyd mit 0,05 n. $NaJO_3$. [Vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269.] Die Lsg. nimmt etwa ²/₃ der möglichen Alkalität an. — 2. Aus b) und 0.095 n. NaOH. Die Lsg. hält sich beinahe neutral. Beim Versetzen von $Pb(JO_3)_2$ mit NH_3 wird $NH_3 : JO_3 = 0.14$ n. : 0.02 n.; wahrscheinlich scheidet sich kein niederes basisches Salz ab. — Nach (1) weißes Pulver aus mkr. Kristallkörnern; nach (2) außerordentlich voluminöse M. ohne deutliche Kristallstruktur. Beim Erhitzen blaugrau unter Verlust von etwas Sauerstoff. STRÖMHOLM (442).

		STRÖMHOLM.	
	nach	(1)	(2)
PbO	70.68	71.38	70.83
J	20.13		20.11
O	6.34		
H_2O	2.85	3.16	2.76
$4PbO,J_2O_5,2H_2O$	100.00		

b) *Normal.* $Pb(JO_3)_2$. — Man fällt $Pb(NO_3)_2$ durch HJO_3, KJO_3 oder $NaJO_3$ (sofort Nd.), Pleischl (*Schw.* **45**, (1825) 18), und trocknet. Rammelsberg (*Pogg.* **44**, (1838) 566). Kristalle erhält man nur aus sehr verd. (sodaß 1 l etwa 1 g liefert) sd. Lsgg. in Ggw. freier HNO_3. A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 168). Man fällt Essigsäure enthaltende $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit Alkalijodat. W. K. Lewis (*Die Komplexbildung zwischen Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* **1908**, 27). — Weißes amorphes Pulver, Pleischl; oder stark glänzende Nadeln. Ditte. Zerfällt bei etwa 300°. Ditte. Gelindes Glühen in der Retorte entwickelt viel J und O und hinterläßt 52.25 % eines gelbbraunen Rückstandes aus PbO und PbJ_2. Rammelsberg. — Swl. in W., Pleischl; unl. in W., Ditte; l. bei 19.95° 18.3 mg/l oder 0.65 mg-Aeq./l oder 1 g in 54700 ccm gesättigter Lsg., die zu 99 % dissoziiert ist und die Leitfähigkeit 6.5×10^{-6} hat. W. Böttger (*Z. physik. Chem.* **46**, 521; *Habilitationsschr., Leipz.* **1903**; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 245). L. bei 25° 0.1102 mg-Aeq./l oder 30.7 mg/l. Aus der el. Leitfähigkeit [vgl. a. S. 116] 6.2×10^{-6} der bei 18° gesättigten Lsg., F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 197), ergibt sich die Löslichkeit 19 mg/l. F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 355). Sie beträgt nach F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 168, 151):

bei t°	9.17	17.1	18	25.77
mg/l	13.4	17.8		23.0
10^6 g-Aeq./ccm	0.0480	0.062	0.063_9	0.082_5
nach $\varkappa \times 10^{-6}$	3.58	5.67	5.96	9.14

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit ab. Kohlrausch. Die Löslichkeit nimmt zu durch KNO_3, ab durch KJO_3 und durch $Pb(NO_3)_2$. Sie wird durch 0.002 bis 0.200 Milliäq. KNO_3 in 1 l die 1.039- bis 2.311fache, durch 0.000053 bis 0.00010 Milliäq. KJO_3 die 0.65- bis 0.493fache, durch 0.0001 bis 0.500 Milliäq. $Pb(NO_3)_2$ die 0.790- bis 0.259fache. Steigt die Konz. des $Pb(NO_3)_2$ viel über 0.05 n., so tritt eine anormale Erhöhung der Löslichkeit auf. W. D. Harkins u. W. J. Winninghoff (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1830). Bis zu 50 Milliäq./l KNO_3 erhöhen die Löslichkeit bei 25° bis auf 0.2037 Milliäq./l; bis zu 100 $Pb(NO_3)_2$ erniedrigen sie bis auf 0.0160, bis zu 0.106 KJO_3 bis auf 0.0437. W. D. Harkins u. W. T. Pearce (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2705). $NaClO_3$-Lsg. nimmt bei 100° viel mehr $Pb(JO_3)_2$ auf als W. Potential von Pb gegen n. $NaClO_3$-Lsg., die mit $Pb(JO_3)_2$ gesättigt ist, bei 15° 0.588 ± 0.003 Volt, bei 40° 0.592 ± 0.005; gegen mit $Pb(JO_3)_2$ gesättigte 0.1 n. KJO_3-Lsg. 0.570 ± 0.005, ebensolche $NaJO_3$-Lsg. 0.572 ± 0.003 Volt. Lewis. — Swl. in HNO_3, Rammelsberg, wenn es frisch gefällt ist, unl. nach dem Erhitzen auf 100°. Unl. in H_2SO_4. Ditte. Konz. HCl zers. in Cl, H_2O, gel. JCl_3 und krist. $PbCl_2$. Filhol. Unl. in Essigsäure (bei Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ zur HNO_3 enthaltenden Lsg. durch Verminderung der Konz. der freien H'-Ionen). E. Rupp (*Arch. Pharm.* **241**, (1903) 438). — Gef. 40.12 % PbO (ber. 40.03), Lewis; 40.27 PbO, 59.84 J_2O_5, Summe 100.11 (ber. 40.15, 59.85). Ditte.

C. *Bleiperjodate.* C¹. *Basisch.* a) $4PbO,J_2O_7,H_2O_3$. *Bzw.* $PbO,Pb(OH)JO_4$. *Bzw.* Pb_2HJO_6. — Aus c, β) bei sorgfältigem Dekantieren und längerem Kochen mit W. — Graubraunes kristallinisches Pulver. Unl. in W. und in verd. HNO_3. W. verd. H_2SO_4 zers. F. Giolitti (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 346).

	Berechnet	Giolitti. Gefunden	
Pb	64.89	64.76	64.54
J	19.94	20.16	19.66

b) $3PbO,J_2O_7$. α) *Wasserfrei.* *Bzw.* $2PbO,Pb(JO_4)_2$. *Bzw.* $Pb_3J_2O_{10}$. — 1. Lösen von γ) in HNO_3 und Konz. C. W. KIMMINS (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 149). — 2. Aus γ) durch 4stündiges Erhitzen auf 275°. KIMMINS. — 3. Kochen von frisch gebildetem c, β) mit überschüssiger leicht mit Essigsäure angesäuerter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. GIOLITTI (348). — 4. Man behandelt $NaJO_4$ oder KJO_4 mit HNO_3 von verschiedenen Graden der Verd. und fügt dann $Pb(NO_3)_2$ hinzu. KIMMINS. — 5. Fällt aus der schwach salpetersauren Lsg. von $Na_2H_3JO_6$ durch $Pb(NO_3)_2$. M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 222). — Nach (1) dunkelgelbes, KIMMINS, kräftig rotes, GIOLITTI, Pulver. Nimmt schnell Feuchtigkeit auf. KIMMINS. Unl. in W. und in HNO_3. Verd. H_2SO_4 zers. GIOLITTI.

		KIMMINS.			GIOLITTI.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
	nach	(1)			(3)	
Pb	59.89	59.85	59.99	60.01	59.75	59.75
J	24.61	23.1		24.52	24.37	24.20

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* *Bzw.* $PbO,Pb(OH)_2,Pb(JO_4)_2$. — Aus der sd. Lsg. von c, β) in verd. HNO_3 durch frisch gefälltes, gewaschenes und in W. aufgeschwemmtes $Pb(OH)_2$. — Weißes kristallinisches Pulver. Bei 120° bis 130° geht H_2O unter Rotfärbung fort. Unl. in W.; l. in verd. HNO_3. GIOLITTI (347).

	Berechnet	GIOLITTI. Gefunden	
Pb	58.97	58.32	58.44
J	24.10	23.91	23.98
H_2O	1.71	1.69	1.72

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* *Bzw.* $2Pb(OH)_2,Pb(JO_4)_2$. *Bzw.* $Pb_3H_4(JO_6)_2$. — Fällen von $Pb(NO_3)_2$ durch $Na_2O,2NaJO_4,3H_2O$, KIMMINS, in der kleinsten Menge von w. verd. HNO_3, oder durch $NaJO_4$, BENCKISER (*Ann.* 17, (1836) 254), oder durch $K_2O,2KJO_4$. KIMMINS. Aus mit Essigsäure angesäuerter k. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wurde mit wss. $Na_2O,2NaJO_4$ nur zweimal, unter nicht festzulegenden Bedingungen, diese Verb., meist c, β) erhalten. GIOLITTI. — Weißer pulvriger Nd., BENCKISER; u. Mk. kristallinisch, LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *C.-B.* 1852, 337); wird bald kristallinisch, und schon in der Kälte etwas gelblich. LAUTSCH (*J. prakt. Chem.* 100, 65; *C.-B.* 1867, 632). Hellgelb amorph. KIMMINS. — Erhitzen färbt sofort gelblich. BENCKISER. Das in der Leere getrocknete verliert bei 120° bis 130°, LANGLOIS, bei 140° nicht an Gew., wird dunkler und rötlich und ist dann schwieriger l. in HNO_3. LAUTSCH. Verliert bei 110° 1.97 % H_2O, bei 210° noch 1.77 %, bei höherer Temp. nichts mehr; hinterläßt 73 % $PbO + PbJ_2$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, (1868) 523). Wasserfrei durch 4stündiges Erhitzen auf 275°. KIMMINS. Das H_2O entweicht erst bei der Zers. Erhitzen im Röhrchen liefert unter Verlust von H_2O, J und O 74.38 % $5PbO,PbJ_2$ (ber. 73.53). LANGLOIS. — Zieht keine Feuchtigkeit an. KIMMINS. Unl. in W. und wss. HJO_4; ll. in verd. HNO_3. Verd. H_2SO_4 zers. BENCKISER. HJO_4 verändert die Zus. nicht; Verlust an H_2O bei 210° bleibt 3.5 %. RAMMELSBERG.

			LANGLOIS.	LAUTSCH.	RAMMELSBERG.
3PbO	669	62.47	61.83	62.23	60.61
J_2O_7	366	34.17	33.54		32.87
$2H_2O$	36	3.36			3.74
$3PbO,J_2O_7,2H_2O$	1071	100.00			97.22

	Berechnet	KIMMINS. Gefunden	
Pb	57.86	57.86	57.51
J	23.78	24.01	

c) 2PbO,J$_2$O$_7$. α) *Wasserfrei. Bzw.* PbO,Pb(JO$_4$)$_2$. *Bzw.* Pb$_2$J$_2$O$_9$. — Aus β) bei 130° bis 140°. Gef. Verlust an H$_2$O 2.22, 2.20% (ber. 2.18). — Rötliches Pulver. Unl. in W.; wl. in verd. HNO$_3$. GIOLITTI (345).

β) *Mit 1 Mol. H$_2$O. Bzw.* Pb(OH)JO$_4$. *Bzw.* PbHJO$_5$. — Man fällt in der Kälte vollständig K$_2$(OH)JO$_4$ mit schwach mit Essigsäure angesäuerter Pb(C$_2$H$_3$O$_2$)$_2$-Lsg. — Weißer voluminöser kristallinischer Nd. Unl. in W.; l. in verd. HNO$_3$. Verd. H$_2$SO$_4$ zers. in der Wärme. GIOLITTI (344).

	Berechnet	GIOLITTI. Gefunden	
Pb	49.89	49.82	49.80
J	30.56	30.95	31.15

γ) *Mit 2 Mol. H$_2$O. Bzw.* Pb(OH)JO$_4$,H$_2$O. *Bzw.* PbHJO$_5$,H$_2$O. — Aus mit Essigsäure leicht angesäuerter Pb(C$_2$H$_3$O$_2$)$_2$-Lsg. durch wss. HJO$_4$. — Weißes amorphes Pulver. Bei 100° bis 110° geht 1 Mol. H$_2$O unter Gelbfärbung fort. Unl. in W.; wl. in verd. HNO$_3$. GIOLITTI.

	Berechnet	GIOLITTI. Gefunden	
Pb	47.81	47.99	47.91
J	29.31	29.40	29.49
H$_2$O	4.16	4.10	4.08

C². *Normal.* Pb(JO$_4$)$_2$ [?]. — Wenn b, α) oder b, γ) einige Zeit mit konz. HNO$_3$ gekocht wird, erhält man eine kleine Menge eines amorphen roten Salzes, das von dem gelben nur schwer getrennt werden kann. — Die Analysen deuten klar auf die Zus. Pb(JO$_4$)$_2$. KIMMINS.

III. Blei, Jod und Stickstoff. A. Pb(NJ$_2$)$_2$ (?). *Jodstickstoffblei.* — Die Zus. läßt sich wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht feststellen. — 1. Aus HNJ$_2$ und alkal. Pb-Lsg. Die Rk. verläuft ziemlich langsam. Das überschüssige KOH zers. die Verb. — 2. Aus KNJ$_2$ und Pb(NO$_3$)$_2$ oder Pb(C$_2$H$_3$O$_2$)$_2$. Der Nd. ist viel heller als PbJ$_2$, wird beim Auswaschen blau, dann wieder immer heller und verwandelt sich schließlich in PbJ$_2$. Dieses entsteht sofort beim Erwärmen unter J-Ausscheidung. J. SZUHAY (*Ber.* 26, (1893) 1944).

B. *Bleijodid-Ammoniake.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — PbJ$_2$ wird unter verd. NH$_3$ weißlich und verwandelt sich in einigen Tagen in einen weißen Brei, der an der Luft ohne Zers. getrocknet werden kann, aber beim Erhitzen in NH$_3$ und PbJ$_2$ zerfällt. LABOURÉ (*J. Pharm. Chim.* [3] 4, (1843) 328).

b) PbJ$_2$,NH$_3$. — Durch Abbau aus d) bis zur bleibenden Druckabnahme. Bei weiterm Absaugen entsteht wohl eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. von NH$_3$ oder von b) in PbJ$_2$. — Hell zitronengelb, fast weiß. Dampfspannung 760 mm bei etwa 112°; Dissoziationswärme 13.81 WE. F. EPHRAIM (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 215, 204).

c) PbJ$_2$,2NH$_3$. — 1. 100 T. PbJ$_2$ verschlucken 7.19 T. NH$_3$ (ber. 7.37). RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, (1839) 166). — 2. Durch Abbau aus d), bis zuerst eine niedrigere Dampfspannung bleibt. EPHRAIM. — Weiß, RAMMELSBERG; chamoisfarben. EPHRAIM. Verliert an der Luft das NH$_3$ vollständig. RAMMELSBERG. Dampfspannung 760 mm bei 85°; Dissoziationswärme 12.75 WE. EPHRAIM. Bleibt unter W. weiß, zers. sich aber in sich lösender NH$_4$J und in mit wenig PbJ$_2$ vermengtes PbO. RAMMELSBERG.

d) $PbJ_2,4NH_3$. — Aus festem PbJ_2 und NH_3-Gas bei Zimmertemp. 3.48 g PbJ_2 nehmen 0.52 g NH_3 auf (ber. 0.51). — Reinweiß. Dampfspannung 760 mm bei 32°, wenig geändert beim Absaugen von ziemlich viel NH_3. Dissoziationswärme 10.69 Kal. EPHRAIM.

C. Pb_2NJ,xNH_3. *Ammonbasische Bleijodide.* a) *Mit 1 Mol. NH_3. Oder* $NH_2.Pb.NH.Pb.J$. — Aus b) durch Erhitzen in der Leere bei langsam bis 200° steigender Temp., bis weiter kein NH_3 abgegeben wird. NH_3-Verlust gef. 3.4% (ber. 2.9). — Dunkelbraun. — Gef. 72.8% Pb, 4.9 N (ber. 72.4, 4.9). E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 29; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 820).

b) *Mit 2 Mol. NH_3. Oder* $NH_2—Pb—NH—Pb—J$ *oder* $Pb=N—Pb-J.NH_3$ *oder* $PbNH,PbNH_2J$. — Die weiße Additionsverb., die aus PbJ_2 und NH_3-Gas unter erhöhtem Druck entsteht, löst sich in fl. NH_3 leicht, mit wenig NH_4J vollkommen klar und farblos. Ohne NH_4J bleibt ein weißer oder schwach gelber Rückstand. — Gießt man auf PbJ_2-Lsg. KNH_2, so entsteht ein Nd., der oben orangerot [PbNH], unten rein weiß ist. Der untere Teil fällt allmählich durch die PbJ_2-Lsg. auf den Boden des Rohrs, der obere löst sich in überschüssigem KNH_2. Man schüttelt, so lange PbJ_2 im Ueberschuß ist, und wäscht durch Dekantieren (schwierig). — Weißer voluminöser Nd. Nicht explosiv. Hebt man den NH_3-Druck auf, so bleibt eine weiße M. zurück, die NH_3 verliert und dabei die Farbe von gelb in dunkelbraun [siehe a)] ändert, wenn die Temp. allmählich auf 200° gesteigert wird. Wird bei 100° in der Leere zitronengelb. L. in der Lsg. von (NH_4)-Salzen in fl. NH_3. KNH_2 führt in PbNH über; weiterer Zusatz löst, wahrscheinlich zu PbN oder $KPbN_2H_3$. FRANKLIN (27, 29).

	Berechnet	FRANKLIN. Gefunden	
Pb	70.3	70.8	71.7
N	7.1	5.9	
J	21.6		20.9

Die gef. Zahlen in der letzten senkrechten Reihe beziehen sich auf die durch Trocknen bei Zimmertemp. (wahrscheinlich durch Verlust von NH_3 oder durch Beimischung von wenig PbNH) gelblich gewordene Verb. FRANKLIN (30).

D. *Ammoniumbleijodide.* a) *Allgemeines und von unbestimmter Zusammensetzung.* — Es ließ sich nur b), H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 122; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 25; *Sheffield Scient. Studies, Yale Univ.*, **1**, 283), aus einem Bleihaloid und NH_4J-Lsg. immer nur c, β) erhalten. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 353). — Eingießen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in [überschüssige] konz. NH_4J-Lsg. liefert einen weißen Nd., der durch größere Mengen W. zers. wird. P. BOULAY (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 366).

b) $(NH_4)PbJ_3,2H_2O$. — 1. Man löst 100 g NH_4J und 10 g PbJ_2 in h. W. zu 108 ccm und läßt erkalten. WELLS u. JOHNSTON. — 2. Aus etwas verdünnterer Lsg. WELLS u. JOHNSTON. Verfährt man genau wie FIELD bei (1) unter c, α), so entsteht b). CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 293). — 3. Wenn sich PbJ_2 aus mäßig konz. h. NH_4J-Lsg. abscheidet, so wird es beim Erkalten durch das Doppelsalz ersetzt. WELLS u. JOHNSTON. — 4. Aus der Mutterlauge von der Darst. des $(NH_4)C_2H_3O_2$, $PbJ.C_2H_3O_2$ [s. unter Pb, C und Halogene]. Beträchtliche Ausbeute. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 17). — Nach (1) und (2) blaßgelbe haarähnliche Kristalle; nach (3) kompakte seidenartige Kristallmasse. Oben in der Lsg.

bildet sich die andere Form. Wells u. Johnston. Nach (4) in der Mutterlauge rein weiße, lange, schlanke, haarähnliche Nadeln, die um einen Punkt zu Büscheln angeordnet sind; sofort nach dem Herausnehmen und Trocknen hell schwefelgelb. Zerstreutes Sonnenlicht färbt das Pulver über Gelb bräunlichrot, unmittelbares dieses graulichbraun unter Freimachen von Jod. White.

			Wells u. Johnston.				Herty.		White.	
	nach	(1)		(2)		(3)	(2)		(4)	
NH_4	2.80	2.40	2.25	2.97	2.97		2.68	2.67		
Pb	32.24	31.68	31.46	31.36	31.20	31.76	32.06		32.38	32.48
J	59.36	59.76	59.70	59.85	59.75	62.45	59.52		58.27	58.04
H_2O	5.60	5.60		5.65			5.76			
$(NH_4)PbJ_3,2H_2O$	100.00	99.22		99.70			100.02			

c) $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$. α) *Wasserfrei.* — Durch Kochen von 30 g NH_4J und 1 g — 1. PbJ_2, — 2. $PbCl_2$ — mit 75 ccm W. wie die K-Verb. Trocknen bei 100°. Bei andern Verhältnissen entsteht PbClJ [S. 404]. E. Field (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 541; *Chem. N.* **67**, (1893) 157). So entsteht $(NH_4)PbJ_3,2H_2O$. Herty (293). — 3. Aus β) bei 105°. — Gelb. Feuchte Luft führt in mehreren Tagen in β) über. Mosnier (II, 378). Bildungswärme $4(NH_4)J,3PbJ_2 = 3.75$ WE. A. Mosnier (*Compt. rend.* **120**, (1895) 444; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 378, 383 [II]). — Eigenschaften wie die des K-Salzes. Field.

			Field.		
		(1)	(2)		Mittel
NH_4	3.67	2.84	3.4		3.4
Pb	31.63	29.9	30.6	29.5	30.05
J	64.70	64.05	63.2	63.19	63.2
$(NH_4)_4Pb_3J_{10}$	100.00	96.79			99.65

Ist in den Zahlen für (1) ein Druckfehler im Original? Peters.

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Aus Bleihaloid und NH_4J-Lsg. immer. Fonzes-Diacon (353). [Siehe a).] Aus mit krist. PbJ_2 gesättigter sd. konz. NH_4J-Lsg. [Ueber die Bedingungen der B. s. a. unten die Löslichkeit in NH_4J.] Bildungswärme (W. fl. oder fest) +9.51 oder +0.93 WE. Mosnier (II, 377, 383). So entsteht eine Kristall-M., in der schon mit bloßem Auge (bestätigt u. Mk.) ziemlich viel freies NH_4J zu sehen ist. Herty (292). — Weißliche, kaum gelb getönte kleine, Mosnier, gelbe lange monokline Nadeln, Fonzes-Diacon, die sich in der Mutterlauge verfilzen; u. Mk. doppelbrechend, mit schrägen Endigungen, Streifen und einer Abplattung nach der Achsen-Ebene. Bei 105° wasserfrei. [Siehe α).] Die B. von α) und Rückbildung von β) läßt sich besonders leicht im zugeschm. Rohr beobachten. Mosnier (II, 378). Dissoziiert bis 18° schwach, dann folgendermaßen [die eingeklammerten Zahlen geben die beim Abkühlen gef. Dissoziationsdrucke an]:

t°	19	20	23	25	28.5	29.5	34	38	46	51	57
mm	8 (8)	12	18	25 (26)	33	35	57	70	98	110 (111)	140
t°	63.5	65.5	72	75.5	78	82	85	85.5	90	95	98.5
mm	175	185	230	250	272 (272)	287	331	(332)	388	492 (492.5)	501

— W. zers.; nicht mehr, wenn 1 l bei 10° 168 g NH_4J, bei 15° 197, bei 16° 225, Mosnier (II, 380), bei 18.4° 62.7 g NH_4J in 1 l Fl., Fonzes-Diacon, enthält. — Ammoniumhalogenidlsgg. lösen in der Hitze unter Ersatz des NH_4J; zers. (wie auch Alkalihalogenide) in der Kälte nicht. Fonzes-Diacon. Die Löslichkeit in genügend konz. NH_4J-Lsg. wächst mit deren Konz. und Temp. So sind in 1 l W. x g

bei t°	10.5	15	16	28	38
NH_4J, gesamt	199	220	260	328	490
PbJ_2	2	6	9.5	26.2	48
$(NH_4)_4Pb_3J_{10}$	2.8	8.4	13.5	36.6	67.2
NH_4J, frei	198.2	217.6	256	317.6	470.8

Mosnier (II, 380). — Die Lsgg. O-haltiger Salze dissoziieren es in jeder Konz. Fonzes-Diacon. — A. (gewöhnlicher und abs.) und Methylalkohol scheiden PbJ_2 ab nach demselben Gesetz wie das W. Es sind in 1000 g der Alkohole:

	abs. A.			abs. Methylalkohol		
t°	15	28	38	15	28	38
NH_4J, gesamt	39	55.8	82.7	39.4	56.2	83.5
PbJ_2	0.5	0.9	1.4	0.6	1	1.5
$(NH_4)_4Pb_3J_{10}$	0.70	1.26	1.96	0.84	1.4	2.10
NH_4J, frei	38.8	55.4	82.14	39.16	55.8	82.9

Ae. verändert nicht, wenn er rein und trocken ist; gewöhnlicher färbt durch Ausscheiden von PbJ_2. (Geeignet zur Prüfung eines Ae. auf A. und W.) Ae., der an der Luft $(C_2H_5)_4O_3$ und daraus durch W. H_2O_2 und A. gebildet hat, färbt sich rotgelb durch J, das unter B. von Bleioxyjodid frei wird. Mosnier (II, 381).

		Mosnier.	
NH_4	3.4	3.6	3.5
Pb	30	30.1	30.3
J	61	60.5	61.2
H_2O	5.5	5.5	5.5
$(NH_4)_4Pb_3J_{10},6H_2O$	99.9	99.7	100.5

d) $(NH_4)_2PbJ_4,4H_2O$ [?]. — Darst. und Zers. durch W. wie bei $K_2PbJ_4,4H_2O$. A. Ditte (*Compt. rend.* 92, (1881) 134; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 230).

IV. Blei, Jod und Schwefel. A. *Bleisulfidjodide.* — Man erhält [wohl aus K_4PbJ_6 durch H_2S-Gas] verschieden gefärbte Prodd. mit 50.84 bis 0 % J, die aber außer a) unbeständig in der Zus. sind und mehr oder weniger schnell in PbS und PbJ_2 zers. werden. Lenher (I, 512). Bei allen Verff. der Darst. scheint a) zu entstehen. Lenher (II, 681).

a) Pb_5SJ_8. — 1. Aus der Lsg. von PJ_2 in starker HJ durch H_2S-W. Zunächst fällt gelbes PbJ_2. H_2S-Gas scheidet weder Sulfidjodid noch PbS ab. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 681) [II]). — 2. Man fügt zu konz. Lsg. von PbJ_2 in konz. wss. KJ k. mit H_2S gesättigtes W., saugt schnell ab, wäscht mit konz. KJ-Lsg. zur Entfernung von $KPbJ_3$, mit k. W., bis die J-Rk. verschwindet, abs. A., CS_2, abs. A. und trocknet durch Uebersaugen k. Luft. Auch H_2S-Gas gibt in konz. K_4PbJ_6-Lsg. zunächst die Verb. (gef. 49.98 % J), nur in kleinen Bruchteilen von 1 %. Sie wird aber, auch bei Ueberschuß von PbJ_2, schnell durch PbS geschwärzt. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 511 [I]). — 3. Aus der frischen Lsg. von PbS in starker HJ durch sofortiges Verd. mit viel W., wie Pb_2SBr_2 [S. 378]. Lenher (II, 682). — Ziegelrot, Lenher (I); stärker gelb getönt als Pb_2SCl_2 und Pb_2SBr_2; sonst mit denselben Eigenschaften; sehr unbeständig. Lenher (II, 680). Zers. durch Licht bei längerer Einw., schnell durch Hitze, Alkalien, Säuren. H_2S-W. färbt dunkelrot bis braun, schließlich schwarz durch vollständige Umwandlung in PbS. Na_2CO_3-Lsg. zers. beim Erhitzen vollständig zu PbS, $PbCO_3$ und NaJ. Lenher (I).

			Lenher.		
Pb	49.70	49.06	50.16		
S	1.53	1.51	1.98	2.21	2.17
J	48.77	49.97	49.81	50.24	50.33
Pb_5SJ_8	100.00	100.54	101.95		

Die Analysen bei Lenher (I, 512).

b) Pb_2SJ_2 [?]. — Einw. von H_2S-Gas auf die Lsg. von PbJ_2 in HJ. [S. aber a).] Wegen der geringen Löslichkeit des PbJ_2 in HJ und der Schwierigkeit, HJ völlig frei von J darzustellen, nicht rein zu erhalten. F. Parmentier (*Compt. rend.* **114**, (1892) 300, 802).

c) $Pb_3S_4J_2$. *Oder* $2PbS_2,PbJ_2 = J.Pb.S_2.Pb.S_2.Pb.J$. — Die kettenförmige Bindung folgt aus Darst. (2). — 1. Man sättigt 10 %ige $Na_2S_2O_3$-Lsg. mit KJ, setzt so lange Lsg. von J in KJ zu wie PbJ_2 sich beim Rühren noch löst, — oder man mischt 100 ccm k. gesättigte $PbCl_2$-Lsg. (1:100) mit 400 ccm 4 %ig. Lsg. von $Na_2S_2O_3,5H_2O$ und der Lsg. von 2.376 g J in 3 g KJ, — bringt in den Zwischenraum zweier Bechergläser, deren inneres Eis enthält, setzt dem Sonnenlicht aus, wobei sehr bald eine scharlachrote Trübung eintritt, die sich nach wenigen Stunden als prächtig glänzender Beschlag oder als Pulver absetzt, filtriert im direkten Licht, wäscht mit eiskaltem W., abs. A. und Ae. und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Die Kühlung ist nicht während der ganzen Expositionszeit nötig. Besonders günstig wirkt Licht von kurzer Wellenlänge. Die Rk. wird durch einige mg $KClO_3$, noch besser $FeCl_3$, beschleunigt. — 2. Man tropft gelbe Ammoniumsulfidlsg. (die durch Sättigen von 15 %ig. farbloser mit S, Verd. mit W. auf das zehnfache Vol. und einige Stunden langes Stehen an der Luft erhalten ist) zu einer bei 10° gesättigten PbJ_2-Lsg. unter ständigem Rühren, bis rötliche Trübung eintritt, schüttelt noch einige Min. und verfährt mit den roten Flocken wie bei (1). — Mkr. kupferrot glänzende dendritisch vereinte Blättchen, die vielfache Aehnlichkeit mit fein kristallinisch abgeschiedenem Cu zeigen. Viel beständiger als $Pb_4S_6Cl_2$ [S. 365]. Wird bei 100° ohne Gew.-Verlust zu einer schwarzen M., die u. Mk. schwarze glänzende rechteckig prismatische Kristalle zeigt. Stärkeres Erhitzen bewirkt Sublimieren von PbJ_2 mit etwas S und hinterläßt graphitartig glänzendes fein schuppiges PbS. K. A. Hofmann u. V. Wölfl (*Ber.* **37**, (1904) 250).

		Hofmann u. Wölfl.		
	nach	(1)		(2)
Pb	61.91	61.54	61.80	61.44
S	12.76	13.00		13.17
J	25.30	25.12	25.00	25.04
$Pb_3S_4J_2$	99.97	99.73		99.65

B. *Bleijodsulfat.* $PbSO_4.J_2$ [?]. — Die durch Einw. von viel J auf wss. SO_2 und Na_2SO_3 entstehenden Verbb. (Jodschwefelsäure und $Na_2SO_4.J_2$) fällen $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiß. S. Zinno (*N. Repert.* **20**, (1871) 449). Der weiße Nd. besteht aus $PbSO_3$ und bildet sich durch $Na_2SO_3 + J$ nur bei wenig J. Bei mehr J fällt gelbes PbJ_2. A. Michaelis u. G. Koethe (*Ber.* **6**, (1873) 999).

V. Blei, Jod und die übrigen Halogene. A. *Blei, Jod und Fluor.* — Das Erstarrungsdiagramm weist auf die Verbb. $PbFl_2,PbJ_2$ und $4PbFl_2,PbJ_2$ hin. Die Kurve der primären Kristallisation, die der für $PbCl_2$-$PbFl_2$ und $PbBr_2$-$PbFl_2$ [S. 366 u. 378] unähnlich ist, sinkt vom Schmp. des PbJ_2 (400°) durch Zusatz von $PbFl_2$ bis zum eutektischen Punkt bei 10 Mol.-% $PbFl_2$ und 383°, steigt bis zu einem schwachen Knick bei 20 Mol.-% $PbFl_2$ und 432°, dann weiter bis zu einem ausgesprochenen bei 76.5 Mol.-% $PbFl_2$

und 573°, sowie schließlich steil bis zum Erstarrungspunkt des $PbFl_2$ (824°). Der zweite Haltepunkt bei 432° und 50 Mol.-% $PbFl_2$ kommt in Analogie mit den Systemen $PbCl_2$-$PbFl_2$ und $PbBr_2$-$PbFl_2$ der beim Schm. zersetzlichen Verb. PbFlJ zu. Die Haltedauer des 3. Punktes bei 573° und 77.5 bis 85 Mol.-% $PbFl_2$ wird bei 80 Mol.-% $PbFl_2$, entsprechend der Verb. $Pb_5Fl_8J_2$, am größten. C. Sandonnini (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) I, 253; *Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 152). — Lösen von $PbFl_2$ in wss. NH_4J liefert keine Doppelverb. Fonzes-Diacon (354). — Konnte wie PbClJ, aq. [S. 404] nicht erhalten werden. Field.

B. *Blei, Jod und Chlor.* B[1]. *Allein. Normale Bleichloridjodide.* a) *Das System* und *Verschiedenes.* — $PbCl_2$ und PbJ_2 sind beim Schm. nur sehr begrenzt mischbar. Die gesättigten Mischkristalle liegen fast bei 0 und 100% $PbCl_2$. Der von 100% $PbCl_2$ ausgehende Ast der Erstarrungspunktkurve verläuft etwas gekrümmt steil nach dem eutektischen Punkt bei 77 Mol.-% PbJ_2 und 306°. F. Matthes (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, (1911) 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 528). — Behandeln von PbJ_2 mit sd. HCl liefert je nach der Dauer der Einw. und dem Verhältnis der Agentien PbClJ rein, mit etwas PbJ_2 verunreinigt oder im Gemenge mit $PbCl_2$. V. Thomas (*Compt. rend.* 126, (1898) 1350 [I]; *Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 491 [II]). — Durch Einw. anderer Metallchloride auf PbJ_2 [s. a. unter PbJ_2, S. 386] bilden sich Kristalle, die J und Cl in wechselnden Verhältnissen enthalten und 2 Reihen angehören, nämlich Körper mit: I. Zus. zwischen $PbCl_2$ und PbClJ, die beim Kochen von $PbCl_2$ mit PbJ_2, auch von AgCl oder $FeCl_3$ mit überschüssigem PbJ_2 in schwefelgelben Nadeln entstehen mit höchstens 68.93 und mindestens 59.35% Pb; II. Zus. zwischen PbJ_2 und PbClJ, die sich beim Kochen von PbJ_2 mit konz. wss. Lsgg. von NaCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, auch von $SnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ oder $CrCl_3$ als glänzende Nadeln bilden, die dunkler gelb als I. sind, sich am Licht unter Ausscheidung von J, um so leichter, je weniger Pb vorhanden ist, zers., mit W. PbJ_2 abscheiden und höchstens 54.12, mindestens 50.8% Pb enthalten. Engelhardt (*Bull. Acad. Pétersb.* 14, (1856) 145; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 293). — Nach dem Kochen wechselnder Mengen PbJ_2 mit einem großen Ueberschuß gesättigter $PbCl_2$-Lsg. setzen sich, je nach der Menge des PbJ_2 und der Dauer des Kochens, gelbe prismatische Nadeln von PbClJ in wechselnden Mengen zu einer bestimmten Zeit der Kristallisation allein, nach oder vor PbJ_2 oder $PbCl_2$, oder im Gemenge mit $PbCl_2$ oder PbJ_2 oder beiden ab. V. Thomas (*Compt. rend.* 128, (1899) 1329 [III]). Aus h. Lsgg. krist. Mischkristalle mit überwiegendem $PbCl_2$. Die Lsg. von 3.5 g $PbCl_2$ und 2.4869 g PbJ_2 in 350 ccm h. W. scheidet beim Abkühlen große Mengen PbJ_2 aus. Ueber Nacht zerfallen die hellgelben hexagonalen Platten in Berührung mit der Mutterlauge in gelblichgrüne Prismen. Ch. H. Herty u. T. R. Boggs (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 822). — Beim Kochen mit W. entsteht aus PbJ_2 und überwiegendem $(NH_4)Cl$ oder KCl die Verb. PbClJ, aus überwiegendem $PbCl_2$ und $(NH_4)J$ oder KJ die Verb.[?] Pb_2Cl_3J oder Pb_3Cl_5J und vielleicht noch eine andere. E. Field (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 545). So entstehen nicht die Verbb. PbClJ und Pb_2Cl_3J, sondern die mit der Field'schen genau übereinstimmenden Kristalle sind nach den Ergebnissen der Analysen [die nicht angeführt werden] isomorphe Mischungen von $PbCl_2$ und PbJ_2. Ch. H. Herty (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 293). — PbClJ [s. a. dieses] ist als Verb. anzusehen. Thomas (II, 599). — Wechselnde Mengen $PbCl_2$ und KJ liefern Kristalle, deren Zus. zwischen PbClJ und $PbCl_2$ schwankt. Thomas (III, 1331). Außer den Eigenschaften widerspricht die Tatsache, daß $PbCl_2$ und PbJ_2 in verschiedenen Systemen krist. der Annahme, daß PbClJ eine isomorphe

Mischung sei. Ob es eine solche mit $PbCl_2$ oder mit PbJ_2 bilden kann, bleibt unentschieden. Thomas (II, 600, 601). — Die Chloridjodide dissoziieren beim Erhitzen in der Mutterlauge. Thomas (III, 1330).

b) PbClJ. α) *Wasserfrei.* — 1. Man löst PbJ_2 in sd. HCl [in einem großen Ueberschuß und kocht lange, weil sich sonst beim Erkalten zunächst PbJ_2 ausscheidet und dieses sich auch dem PbClJ beimengt. Thomas (II, 492)], läßt die blaß rotgelbe Lsg. erkalten. Labouré (*J. Pharm. Chim.* [3] **4**, (1843) 328), und trocknet auf Ziegelsteinen, dann neben KOH. Dietzell (*Dingl.* **190**, (1868) 42). Große Kristalle können etwas $PbCl_2$ (das den Cl-Gehalt um 0.5% erhöht) einschließen. Man pulvert deshalb und trocknet von neuem auf poröser Platte. Thomas (II, 491). Aus $PbCl_2$ und HJ nicht zu erhalten. Thomas (II, 492). — 2. Aus der sd. Lsg. von 1 g PbJ_2 und 6 g NH_4Cl in 50 ccm W. [wie Field unter δ)]. Trocknen bei gewöhnlicher Temp. auf porösem Thon. Thomas (I, 1351; II, 492). — 3. Man setzt 10 ccm 10%ige KJ-Lsg. zu der von 5 g $PbCl_2$ in 240 ccm h. W. [wie Field unter d)] (wobei zunächst ein gelber Nd. fällt, der sich aber sofort wieder löst) und läßt bis 40° abkühlen. Bei 30° und darunter scheidet sich ein Gemenge mit $PbCl_2$, bei 10° dieses allein ab. Thomas (I, 1351; II, 493). — 4. Erhitzen von β). Fonzes-Diacon (394). — Schwefelgelbe Prismen. Engelhardt; Thomas (II, 598). Goldgelb. Fonzes-Diacon. — Sehr lichtempfindlich, wird grünlich. (Gegensatz zu trocknem PbJ_2.) Thomas (II, 600). W. zers. Engelhardt. NO_2 greift äußerst leicht an, V. Thomas (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 532); oxydiert zu Pb_2OCl_2 und J schon in der Kälte, vollständig bei der Sublimationstemp. des J. Läge statt der Verb. ein Gemenge vor, so würde nur PbO aus PbJ_2 entstehen. Thomas (I, 1352). Sd. HCl greift nicht an. Thomas (II, 492). Br führt in PbClBr über. Thomas (III, 1235).

	Ber. von Thomas.	Dietzell. nach (1)	Thomas. (1)	Thomas. (2)
Pb	55.90	52.23	56.01	56.05
Cl	9.63		9.59	9.22
J	34.47		34.42	34.42
PbClJ	100.00		100.02	99.69

Gef. 54.07% PbJ_2, also mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. $PbCl_2$. Engelhardt. — Field ist geneigt, auch γ) als wasserfrei zu betrachten.

β) *Mit* ⅛ *Mol.* H_2O [?]. — [S. Thomas unter δ).] — Bei sehr langsamen Erkalten der Lsg. von PbJ_2 in NH_4Cl vor $(NH_4)PbClJ_2,2H_2O$. Durch mehrfaches teilweises Wiederlösen zu reinigen. — Schwefelgelbe lange monokline Nadeln. Verliert beim Erhitzen unter Umwandlung der Farbe in Goldgelb sein H_2O, das in feuchter Luft wieder aufgenommen wird. [Keine Analyse.] Fonzes-Diacon (349).

γ) *Mit* ½ *Mol.* H_2O [?]. — Aus δ) bei 100°. Field (II, 544). [Näheres siehe bei δ).]

	Berechnet	Field. Gefunden nach (1)		(2)	
Pb	54.7	54.8		54.09	
Cl	9.4	9.8		9.3	10.09
J	33.6	33.7	33.76	33.1	

Für α) ber. 56.0% Pb, 9.6 Cl, 34.4 Jod. Field. — (1) und (2) bezeichnen die Darstt. unter δ).

δ) *Mit ungewissem Wassergehalt* [?]. — Durch Trocknen bei gewöhnlicher Temp. auf Thon stets wasserfrei. Thomas (I, 1351; II, 492). — Man kocht die Lsgg. von 1 g PbJ_2 und — 1. 6 g KCl, oder — 2. 6 g $(NH_4)Cl$ — in 50 ccm W., filtriert

von einem gelblichweißen Pulver ($PbCl_2$ und Oxychlorid mit einer Spur J) ab und läßt die klare Lsg. erkalten. Ausbeute weniger als 2 bis 2.5 g. Bei 30 g Alkalichlorid (und 75 ccm W.) entsteht $K_4Pb_3J_{10}$ oder $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$, bei 5 g Chlorid und 40 g W. die Verb. in noch kleinerer Ausbeute, bei 70 g W. allmählich aus zunächst abgesetztem PbJ_2, bei 30 g W. die Verb. im Gemenge mit PbJ_2, bei 14 g W. $PbCl_2$. FIELD (II, 543). Nach (1) entstehen isomorphe Gemische mit [wasserfrei] 55.69 % Pb, 9.61 Cl, 34.24 J. HERTY (293). — Grüne kleine Kristalle. Trocknen auf poröser Platte und bei 100° färbt tief braun. Diese wasserfreie Verb. [vielmehr γ)] nimmt an der Luft das Kristall-H_2O wieder auf und wird wieder grün. — W. zers. sofort. FIELD (II, 543).

c) $2PbCl_2,PbJ_2$. *Bzw.* $Pb_3Cl_4J_2$. — 1. Aus der Lsg. von PbJ_2 in h. NH_4Cl-Lsg. beim Erkalten. Aus der Mutterlauge beim Eindampfen $(NH_4)_4PbCl_4J_2,2H_2O$. — 2. Aus $PbCl_2$ und NaJ-Lsg. — Gelbliche Nadeln. POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1184; *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 329; *Ann.* **56**, (1845) 244).

d) $3PbCl_2,PbJ_2$ [?] *und* $5PbCl_2,PbJ_2$ [?]. *Bzw.* Pb_2Cl_3J [?] *und* Pb_3Cl_5J [?]. — Vgl. THOMAS, 5, auf S. 386. — Man kocht die Lsg. von je 1 g — 1. NH_4J, — 2. KJ — und 5 g $PbCl_2$ in 250 ccm W., filtriert und läßt erkalten. Beimischung von Spuren $PbCl_2$ oder PbJ_2 kaum zu vermeiden. Schnell ziemlich große Ausbeute. Bei 30 g Alkalijodid, 1 g $PbCl_2$ und 75 ccm W. entsteht $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$ oder $K_4Pb_3J_{10}$. FIELD. Nach (2) isomorphe Gemische von $PbCl_2$ und PbJ_2 mit 70.18 % Pb, 21.65 Cl, 8.10 J. HERTY. — Blaßgrüne kleine Kristalle. Viel beständiger als b) und $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$ oder $K_4Pb_3J_{10}$. Bei 100° ändert sich die Farbe nicht. L. in W. ohne Zers. FIELD.

	Pb_2Cl_3J	Pb_3Cl_5J	FIRLD. nach (1)			(2)		
Pb	63.95	67.1	64.01		64.04		66.2	
Cl	16.43	19.17	16.6		16.0	15.3	19.45	19.4
J	19.62	13.73	19.0	19.3	18.16		12.8	12.75
	100.00	100.00	99.76		97.85		98.40	

B[2]. *Mit Sauerstoff.* a) *Bleioxychloridjodide. Gemenge* (?). — Fällt man Cl-haltiges KJ in konz. Lsg. mit schwach überschüssigem Bleizucker, verteilt den Nd. in viel w. W. und löst in möglichst wenig Essigsäure, so entstehen beim Abdampfen vor dem PbJ_2 grünlichgelbe Prismen einer basischen Verb. von wechselnder Zus., bei stärkerem Cl-Gehalt von lichterer Farbe. DIETZELL.

b) *Bleioxychloridjodat.* $3Pb_3O_2Cl_2,Pb(JO_3)_2$. — Früher als Oxychloridjodid $Pb_3O_2(Cl,J)_2$ betrachtet. — Natürlich als *Schwartzembergit* oder *Jodblei.* — Auf Bleiglanz stroh- bis honiggelbe dichte oder erdige Krusten, in Hohlräumen rhomboedrische Kriställchen. D. 6.2 bis 6.3; Härte 2.5. LIEBE (*N. Jahrb. Miner.* 1867, 159). Pseudotetragonale dünne Kristalle, a : c = 1 : 0.43; deutlich spaltbar nach der Basis. D. 7.39. Rötlichbraun, in sehr kleinen Stücken honiggelb, Strich strohgelb; mittleres Lichtbrechungsvermögen 2.35. Säuren entwickeln lebhaft Chlor. G. F. H. SMITH u. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **16**, (1913, 77; *Z. Kryst.* **53**, (1913) 584). — Gef. in dem von Atacama 53.2 % PbO, 25.7 $PbCl_2$, 21.1 PbJ_2, DOMEYKO (*Ann. Min.* [6] **5**, (1864) 453); in dem aus der San Rafael-Grube Sierra Gorda, Caracoles, Chile, 75.07 Pb, 7.96 Cl, 8.64 J; neben 0.67 CaO, Spur Cu, 0.47 SO_3 (Differenz 7.19). SMITH u. PRIOR.

B[3]. *Mit Stickstoff. Ammoniumchlorid-Bleijodide.* a) *Allgemeines.* — Aus wss. NH_4Cl und PbJ_2 entsteht außer $3PbClJ,H_2O$ nur $NH_4Cl,PbJ_2,2H_2O$. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 349).

b) $NH_4Cl,PbJ_2,2H_2O$. — Vielleicht besser $(NH_4)Pb(Cl,J)_3,2H_2O$. WELLS u. JOHNSTON (II, 127). — 1. Aus der Mutterlauge von $3PbClJ,H_2O$. Reinigen. FONZES-DIACON (350). — 2. Aus der h. Lsg. von PbJ_2 in NH_4Cl-Lsg. Pressen zwischen Papier. WELLS u. JOHNSTON (II, 126). — 3. Aus der Lsg. von $(NH_4)_4Pb_3J_{10},6H_2O$ in h. wss. NH_4Cl beim Abkühlen. FONZES-

Diacon (354). — Blaßgelbe monokline Nadeln. Fonzes-Diacon. Seidenartige Kristalle; wie $(NH_4)PbJ_3,2H_2O$ [S. 399], nur beträchtlich blasser. Verliert 1 Mol. H_2O in 2 oder 3 Tagen an der Luft, wobei es weit dunkler wird, das zweite Mol. bei 100°. Wells u. Johnston. Das bei 100° entwässerte und viel dunkler gewordene nimmt das H_2O an feuchter Luft wieder auf. Fonzes-Diacon.

		Wells u. Johnston.	
NH_4	3.27	3.33	
Pb	37.60	34.83	34.68
Cl	6.45	5.11	5.10
J	46.14	51.08	50.94
H_2O	6.54	5.35	
$(NH_4)PbClJ_2,2H_2O$	100.00	99.55	

Bei Fonzes-Diacon keine Analyse.

c) $3NH_4Cl,PbJ_2$ (?). — Ist wohl mit NH_4Cl verunreinigtes b). Wells u. Johnston. — 1. Man versetzt eine sd. konz. Lsg. von KJ und NH_4Cl mit nicht überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und läßt erkalten. — 2. Aus der vollständigen Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. NH_4Cl-Lsg. — Nach (1) gelbliche prächtig seidenglänzende kleine Nadeln, nach (2) kleiner und weniger schön. Völckel (*Pogg.* **62**, (1844) 252). — W. zers. Behrens bei Völckel.

			Völckel.
$3NH_4Cl$	160.5	25.86	26.23
PbJ_2	461	74.14	73.77
$3NH_4Cl,PbJ_2$	621.5	100.00	100.00

d) $4NH_4Cl,PbJ_2,2H_2O$ (?). — Ist wohl mit NH_4Cl verunreinigtes b). Wells u. Johnston. — Aus der Mutterlauge von $Pb_3Cl_4J_2$ [S. 405] beim Abdampfen. — Außerordentlich feine verästelte Nadeln, die um einen Mittelpunkt zu seidenglänzenden Büscheln angeordnet sind. An der Luft und durch W. gelb. [Keine Analyse.] Poggiale (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1184).

C. *Blei, Jod und Brom.* C[1]. *Bleibromidjodide.* — S. a. unter PbJ_2 [S. 386] — a) *Das System und Allgemeines.* — $PbBr_2$ und PbJ_2 sind nur sehr begrenzt mischbar; die gesättigten Mischkristalle liegen in der Nähe von 0 und 100% $PbBr_2$. Die Erstarrungspunktkurve hat 2 Aeste, die fast geradlinig von den Schmpp. von $PbBr_2$ und PbJ_2 zum eutektischen Punkt bei 49 Mol.-% PbJ_2 und 256° verlaufen. F. Matthes (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **31**, 342; *Z. Kryst.* **54**, (1915) 528). — Die Bromidjodide entstehen wie die Chloridbromide [S. 379] und teilen die Eigenschaften der Chloridjodide [S. 403]. Thomas (III, 1235, 1331). Aus h. Lsgg. mit centimol. Verhältnis der Bestandteile und mit größerm Gehalt an $PbBr_2$ (bis 3.5 g auf 0.2 g PbJ_2) schießt nur PbJ_2 an. Die auf $^2/_3$ eingedampfte Mutterlauge gibt grünlichgelbe bis hell schwefelgelbe prismatische Mischkristalle mit stark überschüssigem $PbBr_2$, die am Lichte dunkel werden. Ein in k.-gesättigte $PbBr_2$-Lsg. gebrachter Kristall von PbJ_2 ändert sich sehr allmählich in dem Maße, wie die Lsg. freiwillig verdunstet, und verschwindet endlich. Trocken besteht die M. aus hellgelben Prismen. Ch. H. Herty u. T. R. Boggs (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 821). — S. a. Mosnier [S. 386].

b) PbBrJ. — Krist. zuerst aus der Lsg. von PbJ_2 in HBr. — Tief gelbe, fast orangefarbene Kristalle von ähnlicher Form (wie auch d) und e)) wie $PbBr_2$. — Gef. 49.75% Pb (ber. 49.93). B. Thorp (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 232).

c) $Pb_3Br_4J_2$. — Aus der sd. Lsg. von 1 T. PbJ_2 und 6 T. NH_4Br in 50 T. W. — Grünliche Nadeln. Field.

d) Pb_2Br_3J. — 1. Zweiter Anschuß aus der Lsg. von PbJ_2 in HBr. THORP. Aus der sd. Lsg. von PbJ_2 in HBr scheiden sich beim Abkühlen zunächst jodreiche kristallinische Krusten, dann mehr oder weniger dunkle grünlichgelbe Nadeln aus, deren Zus. zwischen PbBrJ und $PbBr_2$ schwankt. THOMAS (III, 1236). — 2. Aus einer mit PbJ_2 gesättigten h. $PbBr_2$-Lsg. beim Erkalten. Man kann das zunächst ausgeschiedene PbJ_2 abfiltrieren oder die Fl. mit ihm erkalten lassen, wobei es sich in die Verb. umwandelt. Filtriert man, so entstehen vor vollständigem Erkalten immer jodärmere Körper, zuletzt reines $PbBr_2$. THOMAS (III, 1236, 1329). — 3. Aus den h. Lsgg. von 5 g $PbBr_2$ und 1 g KJ in 250 ccm W. zwischen 65° und 50°. Bei höherer Temp. scheiden sich Gemenge von d) mit PbJ_2, bei niedrigerer Kristalle mit bis 0 abnehmenden J-Gehalt aus. THOMAS (III, 1236). — Strohgelbe Kristalle. THORP. — [Keine Analyse bei THOMAS.]

		THORP.	
Pb	52.94	52.99	52.57
Br	30.77	30.61	
J	16.32	16.20	
Pb_2Br_3J	100.03	99.59	

e) $Pb_7Br_{12}J_2$. — Dritter Anschuß aus der Lsg. von PbJ_2 in HBr. Der vierte Anschuß ist fast reines $PbBr_2$. — Weiße Kristalle. — Gef. 54.19 u. 54.34% Pb (ber. 54.34). THORP.

C[2]. *Blei, Jod, Brom und Sauerstoff.* — Verss., in der Verb. $Pb_2(OH)_3J_5$ [S. 394] einen Teil des J durch Br zu ersetzen, mißlangen. WELLS (311).

C[3]. *Ammoniumbromid-Bleijodide.* a) $NH_4Br,2PbJ_2$. — Aus der h. Lsg. von PbJ_2 in 100%ig. NH_4Br-Lsg. beim Erkalten. — Gelbe perlmutterglänzende Blättchen des tetragonalen Systems. Das Licht zers. etwas. W. dissoziiert. KOH und starke Säuren lösen. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (353).

b) $NH_4Br,PbJ_2,2H_2O$. — 1. Aus der Lsg. von PbJ_2 in 30%ig. h. NH_4Br-Lsg. beim Erkalten. Reinigen. FONZES-DIACON (352). — 2. Abkühlen der Lsg. von $(NH_4)_3Pb_3J_{10},6H_2O$ in h. wss. NH_4Br. FONZES-DIACON (354). — Kaum gelb gefärbte lange verfilzte Nadeln. Wird leicht wasserfrei und goldgelb; nimmt das H_2O sehr leicht wieder auf. W. dissoziiert in hexagonale Blättchen von PbJ_2. L. in KOH und in starken Säuren. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (352).

C[4]. *Bleichloridbromidjodid.* — Im System $PbCl_2$-$PbBr_2$-PbJ_2 steigt die Erstarrungspunktkurve von dem Eutektikum bei 306° steil bis zu 325° und sinkt dann nach dem andern Eutektikum bei 256°. Das von der $PbCl_2$-$PbBr_2$-Seite ausgehende Flächenstück verläuft ziemlich gleichmäßig nach der ternären Erstarrungskurve hin; das andere ist stark gewölbt. Ternäre Mischkristalle treten nicht auf. Ueber 495° (Schmp. des $PbCl_2$) sind alle Mischungen fl. Bei 495° bis 256° sind ternäre Schmelzen einerseits mit binären Mischkristallen ($PbCl_2,PbBr_2$), andererseits mit festem PbJ_2 und schließlich mit diesen beiden festen Phasen im Gleichgewicht. Unter 296° erstarrt jede Schmelze zu einem Aggregat von binären Mischkristallen und PbJ_2. MATTHES. — Aus einer h. Lsg. von $PbCl_2$, $PbBr_2$ (überschüssig) und PbJ_2 in h. W. krist. zunächst reichlich PbJ_2, dann bei verschiedenen Fraktionen anscheinend nur eine Verb. in gelblichweißen seidigen zusammengehäuften Nadeln. — Gef. in 4 Fraktionen 60.34 (wohl falsch), 61.48, 61.32, 61.57% Pb. B. THORP (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 232).

Blei und Phosphor.

I. Bleiphosphide. A. *Von verschiedener Zusammensetzung.* — a) *Auf trocknem Wege.* — 1. Aufwerfen von P auf geschm. Pb. Bei der Darst. von rotem krist. P aus dem Bleibade erhält man im günstigsten Falle einen P mit 1.5% Blei. A. STOCK u. FR. GOMOLKA (*Ber.* 42, (1909) 4510). Es lassen sich schwarze metallglänzende meist nadelförmige kleine Kristalle mit 62% Pb und 23 P gewinnen, die monoklin sind und a : b : c = 1.651 : 1 : 1.46, $\beta = 72° 40'$ haben. D. größer als 3.2. Vollkommen l. in verd. HNO_3, wenn auch etwas schwieriger als Blei. G. LINCK u. P. MÖLLER (*Ber.* 41, (1908) 1404). Wohl, entsprechend $PbNa_2$, darstellbar durch Zuführen von Pb zu P, der unter Paraffin geschm. ist. A. C. VOURNASOS (*Ber.* 44, (1911) 3269). — 2. Man glüht Bleifeile mit der gleichen Menge Phosphorglas oder $PbCl_2$ mit P. — Nach (1) und (2) bleifarben, mit höchstens 15% P. Mit dem Messer schneidbar, zerfällt beim Hämmern in Blättchen. Läuft an der Luft bald an. Gibt vor dem Lötrohr eine P-Flamme und läßt ein Pb-Korn zurück. PELLETIER (*Ann. Chim.* 13, (1792) 114).

b) *Auf nassem Wege.* — Einleiten von PH_3 in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Man erhält in 2 Stdn. einen braunen Nd., der vor dem Lötrohr mit P-Flamme zu schön krist. Bleiphosphat verbrennt. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1832) 326). [S. a. $PbHPO_3$.]

B. PbP_5. — Man fällt in Lsgg. in fl. NH_3 Bleinitrat durch Rb_2P_5, wäscht mit fl. NH_3 im geschlossenen Gefäß bei niedriger Temp. und trocknet in CO. — Schwarz, amorph. An der Luft selbstentzündlich. Gibt in der Leere ohne zu schm. bei 400°, im H-Strom viel früher P ab, sämtlichen in beiden Fällen erst bei 500°. W. greift sehr langsam an. HNO_3 liefert H_3PO_4 und $Pb(NO_3)_2$; verd. H_2SO_4 und HCl geben festen P_5H_2 und $PbSO_4$ bzw. $PbCl_2$. R. BOSSUET u. E. HACKSPILL (*Compt. rend.* 157, (1913) 721).

		BOSSUET u. HACKSPILL.	
Pb	57.19	57.91	57.57
P	42.81	41.27	41.31
PbP_5	100.00	99.18	98.88

Eine Weichmetalllegierung enthält 89% Pb und 0.25 Phosphor. P. S. BRAUCHER (*Am. P.* 1304849, 4. 2. 1919). [Ein anderer Bestandteil ist *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) *A.* 586 nicht angegeben.]

II. Blei, Phosphor und Sauerstoff. A. *Bleihypophosphite.* a) *Verschiedenes.* — Bewahrt man die durch Sättigung der wss. H_3PO_2 mit PbO erhaltene alkal. Fl. [vgl. unter b)] in verschlossener Flasche längere Zeit kalt auf, so setzt sie ein sandartiges Pulver [Bleiphosphit] ab und wird sauer. H. ROSE. — Ueber ein basisches Bleihyposphit in Lsg. s. H. ROSE (*ds. Handb.* I, 3, 104). — WURTZ vermochte kein basisches Salz darzustellen. Alkalihypophosphit fällt Bleiessig nicht. Das Gemisch trübt sich schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Entw. von reinem H und Fällung von Bleiphosphit. — Ueber eine eigentümliche Verb. s. VON GROTTHUSS (*Physisch-chem. Forsch., Nürnb.* 1820, I, 100).

b) *Normal.* $Pb(H_2PO_2)_2$. — 1. Man behandelt überschüssiges PbO mit h. wss. H_3PO_2 und neutralisiert die alkal. reagierende Lsg. mit H_3PO_2. Beim Erhitzen wird PbO unter B. von H_3PO_4 zu Pb reduziert. H. ROSE (*Pogg.* 12, (1828) 288). — 2. Digerieren von verd. wss. H_3PO_2 mit frisch gefälltem $PbCO_3$, Filtrieren und Abdampfen. WURTZ (*Ann.* 43, (1848) 327). — 3. Man versetzt sd. gesättigte Lsg. von 170 g $Ca(H_2PO_2)_2$ mit h. gesättigter Lsg. von 331 g krist. $Pb(NO_3)_2$, rührt lebhaft um und kühlt schnell ab. E. v. HERZ (*Z. ges. Schieß.* 11, (1916) 365; *C.-B.* 1919, I, 271). — Weiße Kristallblätter von schwach saurer Rk. H. ROSE. Kleine schwach rhombische Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft. Rötet Lackmus. Verliert bei 100° kein W. WURTZ.

Kristallinischer fettglänzender Nd. VON HERZ. Beim Glühen in der Retorte entwickelt sich leicht entzündlicher PH_3, und es bleibt Bleiphosphat zurück, dem sehr wenig P_2O_5 beigemengt ist. Swl. in k. W., leichter l. in h. Unl. in A., der es aus der wss. Lsg. in perlglänzenden Schuppen fällt. Die wss. Lsg. zers. sich nicht beim Kochen. NH_3 im Ueberschuß fällt daraus ein Pulver mit 91.29% PbO, 1.57 P_2O und 7.14 H_2O. Die davon abfiltrierte Fl. setzt beim Kochen Flocken ab, die nach dem Trocknen 86.63% PbO, 4.58 P_2O und 8.79 H_2O enthalten. In der Fl. bleibt noch PbO gel. H. ROSE.

			WURTZ.
PbO	223	66.17	66.05
P_2O	78	23.15	23.15
$2H_2O$	36	10.78	10.80
$Pb(H_2PO_2)_2$	337	100.00	100.00

B. *Bleiphosphite.* a) *Basisch.* α) $4PbO,P_2O_3,2H_2O$. — Man digeriert einige Wochen das frisch gefällte Salz b) mit wss. NH_3 und wäscht mit A. — Glühen in der Retorte schwärzt unter Entw. von H, der frei von P ist, und Hinterlassung eines Rückstandes, der 87.03% PbO und 12.97 P_2O_5 enthält. Beim Abdampfen mit HNO_3 und Glühen werden 99.92% des Salzes in Bleiphosphat übergeführt, das 85.80 T. PbO enthält. H. ROSE (*Pogg.* 9, (1837) 222).

			H. ROSE.
4PbO	892	85.93	85.81
P_2O_3	110	10.59	10.05
$2H_2O$	36	3.48	
$4PbO,P_2O_3,2H_2O$	1038	100.00	

β) $3PbO,P_2O_3,H_2O$ [?]. — Von nicht völlig unveränderlicher Zus. — Aus basischem Bleiacetat und Ammoniumphosphit. — Gef. 82% PbO, 2.7 bis 3.0 H_2O (ber. 83.94, 2.39). WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, (1846) 214).

b) *Normal.* $PbHPO_3$. — 1. Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $(NH_4)_2HPO_3$, H. ROSE (*Pogg.* 9, (1837) 240); $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2HPO_3 (+ 0.65 Cal.), NaH_2PO_3 oder H_3PO_3. Durch NaH_2PO_3 wird Pb unvollständig gefällt und entsteht bei überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ in der Kälte $Pb(NO_3)_2,PbHPO_3$. L. AMAT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 901 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 315 [II]). — 2. Man fällt mit NH_3 unvollständig neutralisierte PCl_3-Lsg. mit h. $PbCl_2$-Lsg. BERZELIUS. Das $PbCl_2$ läßt sich nicht entfernen. ROSE. — 3. PbO + H_3PO_3 (beide fest) = + 18.4 Cal. AMAT (II, 316). — 4. Unvollständiges Neutralisieren von H_3PO_3 mit $PbCO_3$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 132, (1867) 489). — 5. Zers. von $Pb(H_2PO_3)_2$, $PbH_2P_2O_5$ oder $Pb(NO_3)_2,PbHPO_3$ [S. 419] durch Wasser. AMAT. — 6. Aus PbO_2 und H_3PO_2. WURTZ. — Weißes lockeres Pulver, das nach dem Trocknen neben H_2SO_4 noch 2.7% H_2O in der Wärme verliert. Erhitzen entwickelt H [nach H. ROSE (221) mit viel schwer entzündlichem PH_3], liefert ein Sublimat von P (durch Einw. von H auf $Pb_2P_2O_7$) und hinterläßt ein graues geschm. Gemenge von $Pb_2P_2O_7$ und Bleiphosphid. RAMMELSBERG. L. in k. HNO_3 ohne Zers.; Abdampfen und Erhitzen liefert 102.2% (ber. 102.44) $Pb_2P_2O_7$. BERZELIUS. W. H_2SO_4 entwickelt SO_2. WURTZ. Swl. in wss. H_3PO_3, H. ROSE; aus der Lsg. fällt NH_3 weiße Flocken. WURTZ. — Gef. 72.17% Pb, BERZELIUS, 72.14, RAMMELSBERG (ber. 72.12).

c) *Sauer.* $Pb(H_2PO_3)_2$. — Lösen von b) in w. sehr konz. H_3PO_3, Trocknen auf Thon, Waschen mit abs. Ae., Trocknen in der Leere, besser bei 100°. — Farblose durchscheinende Kristalle. Von 100° ab entsteht $PbH_2P_2O_5$. W. macht sofort undurchsichtig durch Zers. in b) und H_3PO_3, die einen Teil des Pb in Lsg. hält. Gegen 15° zers. eine mehr als 35%ige H_3PO_3 (bei höherer Temp. stärkere) nicht; eine schwächere zers. umso

schneller, je verdünnter die Lsg. ist. Ein Teil des Pb bleibt in Lsg. In 10 ccm Lsg. mit 3 g H_3PO_3 sind 0.103 g b), d. h. eine etwa dem Gehalt an H_3PO_3 proportionale Menge. AMAT (I, 903; II, 314, 354).

			AMAT.	
PbO	223	60.43	60.50	
2P	62	16.80	16.83	
3O	48	13.01		
$2H_2O$	36	9.76	10.04	10.88
$PbO,P_2O_3,2H_2O$	369	100.00		

C. *Bleipyrophosphit.* $PbH_2P_2O_5$. — Aus $Pb(H_2PO_3)_2$ bei 140° in trockner Leere oder im gewöhnlichen Trockenschrank bei 150° unter Pulvern und nochmaligem Trocknen. Gef. Gew.-Verlust 5.66, zu hoch (ber. 4.88) weil $Pb(H_2PO_3)_2$ nicht trocken war. $Na_2H_2P_2O_5$ liefert mit $Pb(NO_3)_2$ in der Kälte $Pb(NO_3)_2,PbHPO_3$, weil es durch das Lösungswasser in NaH_2PO_3 übergeht. — Weiß. Bei weiterm Erhitzen schwarz. W. zers. in $PbHPO_3$ und H_3PO_3. — Gef. 5.16% H_2O (ber. 5.13). AMAT (I, 903; II, 354).

D. *Bleisubphosphat.* $Pb_2P_2O_6$. — Aus $Na_2H_2P_2O_6$ und normalem oder basischem Bleiacetat; auch durch einen großen Ueberschuß von $Pb(NO_3)_2$. Trocknen an der Luft. TH. SALZER (*Ann.* 187, (1877) 338). Man versetzt eine Lsg. von $Na_2H_2P_2O_6,6H_2O$ mit mäßig konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., bis eben kein weiterer Nd. mehr entsteht, filtriert und wäscht mit h. W., H. SCHUH (*Beiträge z. Kenntn. der Unterphosphors., Dissert., München* [*Techn. Hochsch.*] (*Cassel*) 1911, 49), versetzt in der Wärme mit der ber. Menge Bleiacetat-Lsg., läßt den voluminösen weißen Nd. sich absetzen, filtriert und wäscht aus. F. TAUCHERT (*Unterss. über Unterphosphors., Dissert., München* [*Techn. Hochsch.*] 1913, 26). — Weißer pulvriger Nd. Bis 120° unverändert; verglimmt in dünner Schicht (ohne daß H_2O entweicht) bei etwas höherer Temp. zu einem schwarzen Pulver. Dabei macht sich ein schwacher P-Geruch bemerkbar. Deshalb stimmt auch die Gew.-Zunahme nicht mit der Rechnung genau überein. Sie beträgt für 1.705 g der Verb. 0.035 g, während $Pb_2P_2O_6 + O = Pb_2P_2O_7$ 0.047 g verlangen würde. — Unl. in W., verd. Essigsäure und $H_4P_2O_6$; l. in verd. HNO_3. Trotzdem kann $[PO_3]''$ durch $Pb(NO_3)_2$ aus $Na_2H_2P_2O_6$ gefällt werden. H_2SO_4 zers. leicht. SALZER.

			SALZER.
PbO	223	77.97	77.14
PO_2	63	22.03	21.49
$PbPO_3$	286	100.00	98.63

E. *Bleiphosphate.* E[1]. *Das System PbO-P_2O_5.* — Die Schmelzen von PbO mit P_2O_5 weisen mit Sicherheit Salze von vier neuen Phosphorsäuren und die hochbasische Verb. $8PbO,P_2O_5$ auf. V. A. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 114 [III]). Chemische Verbb. sind in der Nähe sehr starker Unterkühlungen vorhanden. Die eutektische Kristallisation zeigt sich deutlicher als durch thermische Haltepunkte durch ein Erglühen, das mit der Tiefe der Unterkühlung lebhafter wird. Schmelzen nahe $4PbO,P_2O_5$ erfahren nach völligem Erkalten eine von sehr erheblicher Zunahme des Vol. begleitete innere Umwandlung in allotrope Verbb., wodurch die harte M. mürbe wird (zerrieselt) und der Schmp. sich ändert. Letzteres findet auch bei langsamem Abkühlen statt. Die inneren Veränderungen lassen sich erst durch sehr starkes Ueberhitzen der Schmelze beseitigen, bei dem viel PbO entweicht. Im P_2O_5-reichen Abschnitt bricht die Erweichungskurve für die glasig erstarrenden Phosphate („Glaskurve") nach oben ab in einem ausgeprägten Winkel, den $5PbO,3P_2O_5$ verursacht. Die ersten Spuren dieser Verb., die hinter der glasigen $4PbO,3P_2O_5$ auftritt, beginnen die „Entglasungskurve", die bis zum Pyrophosphat $2PbO,P_2O_5$ reicht, bei dem die Schmelzen annähernd glasfrei zu erhalten sind, und die einem wirklichen Gleichgewicht zwischen fl., glasiger und kristallinischer M. zu entsprechen scheint. Dann folgen die rein kristallinisch erstarrenden Schmelzen mit

gut ausgeprägten Höchstpunkten der Erstarrung für die einzelnen Verbb. und dazwischen liegenden eutektischen Tiefpunkten; auf $2PbO,P_2O_5$ zunächst $5PbO,2P_2O_5$ (*Anorthophosphat*), später das normale Orthophosphat $3PbO,P_2O_5$ mit besonders starkem Höchstpunkt. Hierauf geht die Schmp.-Kurve in das Gebiet der basischen Salze über. Einem Maximum, das weniger ausgeprägt als für $3PbO,P_2O_5$ ist, entspricht etwa die Verb. $4PbO,P_2O_5$, einem andern, gut ausgeprägten $8PbO,P_2O_5$. Zwischen der ersten und der zweiten Verb. liegt ein weit ausgedehntes Eutektikum; jenseits der zweiten beginnt ein neues. Die zweite eutektische Linie hat sichere Punkte. Außerdem spricht die erhebliche Unterkühlung bei der Primärausscheidung in der Nähe von $8PbO,P_2O_5$ für das Vorhandensein der Verb. KROLL (III, 100).

E². *Blei(2)-orthophosphate, Plumboorthophosphate.* 1. *Basisch.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Aus bas. Bleisulfat [S. 291] oder Bleioxychlorid durch Phosphatlsg. F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

b) $8PbO, P_2O_5$. — S. unter E¹.

c) $6PbO,P_2O_5$ (?). — Entsteht wahrscheinlich (wenn keine komplexe Verb. sich bildet) beim Versetzen von frisch gefälltem Bleihydroxyd mit 0.05 n. Na_2HPO_4, bis die Lsg. eben bleifrei wird und die Hälfte der möglichen Alkalität erreicht hat. [Vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269.] D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 445).

d) $5PbO,P_2O_5$ (?). — Scheint in Schmelzen durch Aufnahme von PbO aus der „zerrieselten" Verb. e) [vgl. unter E¹.] zu entstehen. KROLL (III, 112, 125).

e) $4PbO,P_2O_5$. — S. a. unter E¹. — Ist [in Schmelzen] unbeständiger als b). KROLL (III, 110). — Glühen von $Pb(NO_3)_2,Pb_3(PO_4)_2$. — In der Hitze blaßgelb, beim Erkalten vollkommen weiß. — Gef. 79.8% Pb, 6.4 P (ber. 80.08, 6.00). GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 234; *Ann.* 72, (1849) 85).

2. *Normal.* — Vgl. S. 147, 164, 168.

a) *Tertiär.* *Gesättigt.* $Pb_3(PO_4)_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man digeriert b) mit NH_3. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 161). — 2. Aus k. gefälltem b) (1.15 g) durch 5- bis 6-stündiges Kochen mit viel W. (250 ccm) am Rückflußkühler. Waschen durch Dekantieren mit k. W., Abschleudern unter wiederholtem Waschen, Trocknen in der Leere. H. ALDERS u. A. STÄHLER (*Ber.* 42, (1909) 2263). — 3. Langes Schm. von $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$ (Pyromorphit). K. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* 7, (1883) 264). — 4. Man fällt $Pb(C_2H_2O_2)_2$ durch Na_2HPO_4, wobei Essigsäure frei wird, BERZELIUS; überschüssiges $Pb(C_2H_3O_2)_2$, HEINTZ (*Pogg.* 73, 119; *J. B.* 1847/48, 343), in der Siedhitze. Sonst entsteht überwiegend b). MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, (1821) 359). [Vgl. a. STÄHLER u. W. SCHARFENBERG (*Ber.* 38, (1905) 3869).] Man glüht, wobei der bei 130° getrocknete Nd. noch etwas an Gewicht verliert. HEINTZ. Man trägt die sd. Lsg. von 6 g NO_2HPO_4 in 300 ccm W. in sd. Lsg. von 15 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 500 ccm W., die zur Klärung mit 2 bis 3 Tropfen Essigsäure versetzt ist, langsam ein, wäscht den sich schnell absetzenden Nd. mit h. W. durch Dekantieren, saugt und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. Der Nd., nicht der durch überschüssiges Na_2HPO_4 aus $Pb(NO_3)_2$, ist alkalifrei. ALDERS u. STÄHLER. — 5. Aus $Pb(NO_3)_2$ und Na_2HPO_4 bei Ueberschuß des letztern. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 505; *J. B.* 1847/48, 345). Wechselnde Mengen von $Pb(NO_3)_2,Pb_3(PO_4)_2$ sind durch sd. W. zu entfernen. Bei Ueberschuß an $Pb(NO_3)_2$ entsteht $Pb(NO_3)_2,Pb_3(PO_4)_2$ [S. 419]. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 234). In verd. Lsgg., die keine konz. HNO_3 enthalten, entsteht ein von $Pb(NO_3)_2$ freier Nd., der ein

Gemenge von a) mit b) ist und umso mehr a) enthält, je größer der Ueberschuß an Na_2HPO_4 ist. HEINTZ. — 6. Bleihydroxyd wird allmählich unter Schütteln mit überschüssigem 0.05 n. Na_2HPO_4 versetzt. [Vgl. 1, c).] STRÖMHOLM (445).

Weißer pulvrig-amorpher Nd. U. Mkr. nicht kristallinisch. ALDERS u. STÄHLER. Die Schmelze liefert zwei Modifikationen (α, β) mit einem Umwandlungspunkt bei 782°. M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] **21**, (1912) II, 768). Weniger leicht schmelzbar als das geglühte Salz b). Wird auf Kohle vor dem Lötrohr in dieses umgewandelt, während das dritte Mol. PbO reduziert wird. BERZELIUS; MITSCHERLICH. Tropfengew. des geschm. beim Schmp. 275 (W. von 0° = 100). MOTYLEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 410). — L. bei 19.95° in W. 1.35×10^{-4} g/l oder 1.0×10^{-6} Aeq./l oder 1 g Salz in 7400 l gesättigter Lsg. Diese hat den Dissoziationsgrad 98% und das Leitvermögen 0.14×10^{-6}. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, 521; *Habilitationsschr., Leipz.* **1903**; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 245). H. W. hydrolysiert sehr langsam, k. nicht. L. in NH_3, noch leichter in KOH. R. M. CAVEN u. A. HILL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1877) 29). Aus HNO_3-Lsg. durch NH_3 unverändert fällbar. ALDERS u. STÄHLER. Unl. in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. CAVEN u. HILL. Ueberschüssiges KJ führt leicht in PbJ_2 oder K_2PbJ_4 über. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* **6**, 461; *J. B.* **1876**, 257). — Ist nur bei sehr geringer H_3PO_4-Konz. beständig. Schon bei einem Gehalt der Lsg. von 0.0469% H_3PO_4 (= 0.0340% P_2O_5) beginnt sich b) zu bilden. [Gleichgewichtskurve im Original.] ALDERS u. STÄHLER (2267, 2269). — L. in 782.9 T. Essigsäure (38.94% Monohydrat). A. BERTRAND (*Monit. scient.* [3] **10**, 477; *J. B.* **1880**, 329). Wl. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 704).

			BERZELIUS.	HEINTZ.	ALDERS u. STÄHLER	HEINTZ.	ALDERS u. STÄHLER.
		nach		(1)	(2)	(4)	(4)
3PbO	[illegible]	82.49	82.52	82.82	[illegible]	82.99	82.41
P_2O_5	142	17.51	17.48	17.18	17.37	17.01	17.49*)
$3PbO,P_2O_5$	811	100.00	100.00	100.00	99.72	100.00	99.99

*) Außerdem 0.09% H_2O. — Gef. nach (2) bei einer andern Darst. 80.55% PbO. 18.38 P_2O_5, ALDERS u. STÄHLER (2266); nach (3) aus Pyromorphit von Ems 81.8 und 82.0 Pb [PbO?] (ber. 82.4). HAUSHOFER.

β) *Mit 3 bis 4 Mol. H_2O.* — Diese Zus. haben die lufttrocknen Ndd., die durch fraktionierte Fällung einer viel Essigsäure enthaltenden Na_2HPO_4-Lsg. durch überschüssiges $Pb(C_2H_3O_2)_2$ entstehen. J. H. FISCHER (*Pharm. Viertelj.* **15**, 179; *J. B.* **1866**, 238).

b) *Sekundär.* *2/3-gesättigt.* $PbHPO_4$. *Bleimonohydrophosphat. Bleimonetit.* — *Wasserfrei* nach dem Glühen, sonst *mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man fällt sd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch wss. H_3PO_4, HEINTZ; setzt zur sd. etwas verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. h. etwa 25%ig. H_3PO_4 in geringem Ueberschuß. ALDERS u. STÄHLER (2264). Man tropft zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lsg. von 15 g $Pb(NO_3)_2$ und 10 ccm HNO_3, D. 1.2, in 1.5 l W. eine Lsg. von 16 g $Na_2HPO_4,12H_2O$ in 2 l W. und läßt 7 Tage stehen. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 111). — 2. Bildet sich überwiegend (neben sehr wenig a)) bei Zimmertemp. aus überschüssigem schwach essigsauren $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2HPO_4. ALDERS u. STÄHLER (2263). Der durch Zutropfen von ungenügendem Na_2HPO_4 zu h. wss. $PbCl_2$, BERZELIUS, MITSCHERLICH, entstehende Nd. ist eine Verb. von a) mit $PbCl_2$, ebenso der durch überschüssiges Na_2HPO_4 gebildete, in dem BERZELIUS nach dem Glühen 4 Mol. PbO auf 3 Mol. P_2O_5 fand. Auch der aus h. $PbCl_2$-Lsg. durch NaH_2PO_4 fallende Nd. enthält Cl und ist ein Gemenge von b) und der Verb. von a) mit $PbCl_2$. HEINTZ. Ebenso fand GERHARDT Cl in der nach dem Verf. von BERZELIUS und MITSCHERLICH erhaltenen Verb. — 3. Erhitzen von $Pb_2P_2O_7$ mit W. auf 250°. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 444).

Nach (1) glänzend weißer kristallinischer Nd. aus mkr. dünnen Blättchen, HEINTZ; feine Kristalle, u. Mkr. rhombische Blättchen und Prismen.

ALDERS u. STÄHLER. Durchsichtige und glänzende monokline, nach der a-Achse gestreckte Kristalle, bis 15 mm lang und 4 mm dick; mit {010}, {110}, {011}, {111}, {122}, {403}; a : b : c = 0.7096 : 1 : 0.8715; $\beta = 97^\circ 40'$. D^{15}. 5.661. Ebene der optischen Achsen parallel (010); eine Auslöschungsrichtung auf (010) bildet im stumpfen Achsenwinkel (c : a) einen Winkel von 37° mit der c-Achse. DE SCHULTEN. Nach (3) Nadeln. DEBRAY. — Bleibt beim Glühen vollkommen weiß, gibt H_2O ab, und verwandelt sich in $Pb_2P_2O_7$ [S. 415]. Schm. vor dem Lötrohr, HEINTZ, auf Kohle ohne Reduktion zu Metall. H. ROSE. Beim Erkalten nimmt, FUCHS (*Schw.* 18, (1816) 292), die Perle kristallinisch-eckige Gestalt an, doch nicht so vollkommen wie bei den Verbb. von a) mit $PbCl_2$. Auch zeigt sich keine Feuererscheinung. HEINTZ. Starkes Glühen mit C liefert Pb und sich verflüchtigenden P. — Unl. in W. und in Essigsäure [auch P. BAYRAC (*J. Pharm. Chim.* [5] 28, (1893) 500)]; l. in HNO_3 sowie in wss. KOH und NaOH, nach BRETT in k. NH_4Cl-Lsg. Wird aus der Lsg. durch einen großen Ueberschuß von NH_3 vollständig gefällt. HEINTZ. — Aus verd. H_3PO_4 (bis 15 %ig.) leicht umzukristallisieren. Löslichkeit:

% H_3PO_4	1	5	10	20	50	65	70	75	85	90
D.	1.005	1.029	1.055	1.125	1.342	1.480	1.535	1.589	1.709	1.758
% PbO	73.19	73.49	73.14	73.23	72.18	72.16	58.51	55.71	55.87	55.97

Erreicht die Konz. der H_3PO_4 70 %, so fängt die B. von c) an. Aus HNO_3-Lsg. fällt NH_3 Salz a). ALDERS u. STÄHLER (2267, 2268). H_2SO_4 und HCl zers. HEINTZ.

			HEINTZ.	ALDERS u. STÄHLER.	DE SCHULTEN.	DEBRAY.
		nach	(1)	(1)	(1)	(3)
2PbO	446	73.60	73.50	73.64	73.52	71.5
P_2O_5	142	23.43	23.62	23.22	23.27	
H_2O	18	2.97	2.97	3 08	3.01	3.4
$2PbO,P_2O_5,H_2O$	606	100.00	100.00	99.94	99.80	

c) *Primär.* 1/3 gesättigt. *Bleidihydrophosphat.* $Pb(H_2PO_4)_2$. — Unreines saures Salz: Pb löst sich in wss. H_3PO_4 unter Mitwirkung der Luft langsam auf. a) und b) lösen sich wenig darin. Die Lsg. gibt beim Abdampfen einige körnige Kristalle. [Aeltere Angaben.] [S. a. unter b).] Kocht man nach BERZELIUS b) mit 33 %ig. H_3PO_4, bis bei etwa 220° Lsg. eingetreten ist, so scheiden sich aus der beim Erkalten zunächst klar bleibenden Fl. schließlich vereinzelte körnige Kristalle, vielleicht ein Pyrophosphat, ab. — Rein: Man löst b) in h. 90 %ig. H_3PO_4, läßt kristallisieren, wäscht mit A. und Ae., krist. aus konz. H_3PO_4 um, entfernt die Mutterlauge auf Pt-Trichtern durch Zentrifugieren so gut wie möglich, schüttet die feuchten Kristalle in kleinen Mengen in überschüssigen frisch dest. abs. Ae., digeriert und wäscht mit neuen Mengen Ae. — Feine ziemlich luftbeständige Nadeln. Dunkle Rotglut vertreibt H_2O und führt in $Pb(PO_3)_2$ über. W. zers. in der Kälte, leichter beim Kochen, und führt zunächst in b), dann in a) über. Ll. in KOH und in NaOH-Lsg. NH_3 verwandelt bei längerem Digerieren in a). Ll. in verd. HNO_3; konz. HNO_3 zers. vollständig, wobei sich anscheinend $Pb(NO_3)_2$ abscheidet (vgl. DEVILLIER (*Compt. rend.* 81, (1875) 1251)). Aus HNO_3-Lsg. fällt NH_3 das Salz a). H_2S und Alkalisulfide zers. leicht zu PbS. Konz. HCl löst erst beim Kochen vollständig; beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz von a) mit $PbCl_2$ ab. Nur in sehr konz. H_3PO_4 beständig, wandelt sich bei geringen Konz.-Aenderungen sehr leicht in b) um. Unl. in 50 %ig. Essigsäure. ALDERS u. STÄHLER (2265).

		ALDERS u. STÄHLER.
PbO	55.61	55.97
P_2O_5	35.41	35.03
H_2O	8.98	8.96
$PbO,P_2O_5,2H_2O$	100.00	99.96

E[8]. *Blei(4)-orthophosphate. Plumbiphosphate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — 1. Elektrolyse von verd. H_3PO_4, z. B. 1.02, an Bleianode (vorteilhaft Bleifilz) mit 0.05 Amp./qdm liefert in 24 Stdn. eine kräftig goldgelbe bis weinrote Plumbi-Lsg., aus der durch Säure- oder Salzlsgg. eine zitronen- bis orangegelbe voluminöse Verb. aussalzbar ist. Diese löst sich nach dem Dekantieren wieder in H_3PO_4. — W. hydrolysiert nicht sofort; häufigeres Dekantieren führt zu PbO_2,aq., das ll. in H_3PO_4. namentlich in starker, ist und eine wie vor gefärbte und wie jene zum Gelatinieren neigende Lsg. liefert. H_2O_2 entwickelt aus der Lsg. O, scheidet Plumbophosphat ab und macht die Lsg. wasserhell. NH_3 und Alkalihydroxyde fällen zunächst, zers. dann das ausgeschiedene Salz und lösen schließlich alles wieder. HCl entwickelt Cl. KJ-Lsg. scheidet J und PbJ_2 aus. $FeSO_4$ entfärbt sofort unter B. von $Fe^{\cdots}$-Salzlsg. und Ausfällen von Plumbosalz. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 398). — 2. Durch Schütteln von Mennige mit mäßig konz. H_3PO_4 erhält man eine farblose stark oxydierende Fl., aus der Pb durch H_2SO_4 gefällt werden kann. Sie verliert in der Kälte sehr langsam, in der Siedhitze schneller unter Entw. von O, aber ohne Abscheidung von PbO_2, ihre oxydierenden Eigenschaften. SCHÖNBEIN (*Verh. Naturforsch. Ges. Basel* 1; *J. B.* 1858, 189). — 3. $Pb(C_2H_3O_2)_4$ liefert durch Doppelzers. mit Phosphaten eine sehr unbeständige Verb. J. HUSKIN bei B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). [Vgl. aber die Einw. von H_3PO_4 auf $Pb(C_2H_3O_2)_4$ bei diesem.]

b) $Pb(H_2PO_4)_4$. — 1. Man elektrolysiert in einem einen Bleiblechhalbzylinder aufnehmenden Anodenraum konz. H_3PO_4 (D. 1.75), wobei W.-Kühlung die Temp. nicht über Zimmerwärme steigen läßt, mit 1 Amp./qdm (Kathode Bleiblech in verd. H_3PO_4), wobei unter geringer, langsam sich verstärkender Entw. von O_2 die Anode sich mit einer schmierigen braunen Schicht überzieht, unter der teils die blanke Pb-Oberfläche, teils ein PbO_2-Ueberzug liegt, läßt die von gelb tief gelbbraun gewordene Anodenfl. mehrere Tage stehen, gießt den braungelben Schlamm, den sie unter Entfärbung und fast gänzlichem Verlust ihrer Oxydationswrkg. und ihres Pb-Gehalts absondert, auf einen Tonteller, überträgt auf einen frischen und trocknet die zähe bräunliche M. bei 70°. — Weißes Pulver. Verträgt mäßige Erwärmung und vorübergehende Behandlung mit W. Oxydiert kräftig, aber langsam. — Gef. 34.2% Pb, 21.4 P (ber. 34.8, 20.8). Aus 0.1121 g gef. mit KJ 0.0444 g J (ber. 0.0478), d. h. 93% des ber. Wertes. Ist also noch durch geringe Mengen Plumbophosphat und H_3PO_4 verunreinigt. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 781).

c) $Pb(HPO_4)_2$. — Noch nicht rein erhalten. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_4$. — 1. Man gießt die Lsg. von 5 g $Pb(C_2H_3O_2)_4$, das vorher mit Eisessig befeuchtet ist, in 75 g Chloroform langsam in 14.75 g einer 30%ig. alkoh. H_3PO_4-Lsg. (4 Mol. H_3PO_4 : 1 Mol. $PbAc_4$), wobei der sich zunächst wieder lösende Nd. gegen Schluß bleibend wird, behandelt den Nd. mit A., der etwas löst und den Rest in eine gelbe halb durchsichtige Gallerte verwandelt, saugt diese möglichst ab und trocknet sie in der Leere und bei 150° (zur Analyse). Bei dieser Temp. wohl etwas zers. [Aus dem Original ist nicht deutlich ersichtlich, ob der Behandlung mit A. eine mit Ae. vorhergehen soll. Dieser scheidet viel M. ab, deren braune Lsg. in W. beim Kochen PbO_2 fallen läßt.] — 2. Man setzt eine Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in Eisessig zu konz. wss. H_3PO_4, die mit 2 bis 3 Vol. Eisessig gemischt ist, saugt den Nd. ab, wäscht schnell mit Eisessig und trocknet möglichst vollkommen in der Leere über H_2SO_4 und NaOH. Mit H_3PO_4 verunreinigt. Außerdem ist Pb^{II} beigemengt, wenn man zu der essigsauren $Pb(C_2H_3O_2)_4$-Lsg. überschüssige H_3PO_4 fügt, den weißen gallertartigen Nd. mit Eisessig und abs. A. wäscht und in der Leere über H_2SO_4 bis zum Verschwinden des Essigsäure-Geruchs stehen läßt. — Weiß. Glühen führt in $Pb(PO_3)_2$ über. Gef. 5.07% Gew.-Verlust (ber. 7.39); Zus. des Rückstandes 56.2% Pb, 16.61 P (ber. 56.71, 16.98). — Gef. nach (1) bei einer Darst. (Mittel aus 3 Bestt.) 52.9% Pb, 15.63 P, Pb : P = 1 : 1.99 (ber. 51.88, 15.54); vom Pb nur 65% Pb^{IV}, vielleicht wegen teilweiser Reduktion bei der Darst. und nicht vollständiger Entfernung des A. Bei einer andern Darst. gef. 80% Pb^{IV}, Pb : P = 1 : 2.605; im Glührückstand 50.45% Pb, 19.68 P. Gef. nach (2) kein Pb^{II}; P^{IV} : P = 1 : 2.36. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 221).

d) *Plumbiphosphorsäure* (?). — Es ist fraglich, ob sie in der frischen tief gelbbraunen Anodenfl. nach b) vorkommt. Diese enthält reichlich Pb, oxydiert stark, gibt

auf vorsichtigen Zusatz von W. eine klare gelbe Lsg., scheidet bei weiterem Verd. ganz allmählich, schnell durch Na_2CO_3, PbO_2 ab. Salze konnten nicht dargestellt werden. ELBS u. NÜBLING.

E[4]. *Bleianorthophosphat.* $5PbO,2P_2O_5$. — B. s. unter E[1]. [S. 411]. — Steht der Basizität nach in der Mitte zwischen Ortho- und Pyrophosphat. KROLL (III, 104).

E[5]. *Bleipyrophosphate.* a) *Basisch.* $Pb(OH)_2,3Pb_2P_2O_7,H_2O$. — Ist, bei 100° getrocknet, eins der basischen Salze, die sofort aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch $Na_4P_2O_7$ fallen. — Schm. leicht und erstarrt kristallinisch. C. N. PAHL (*Ark. Kem. Min.* 2, (1905) No. 6, 8).

		PAHL.	
PbO	77.1	77.0	76.9
P_2O_5	21.1	21.0	21.3
H_2O	1.8		1.4
$7PbO,3P_2O_5,2H_2O$	100.0		99.6

b) *Normal.* $Pb_2P_2O_7$. — *Wasserfrei* nach dem Glühen; bei 100° *mit 1 Mol. H_2O* oder weniger. — 1. Fällen eines Pb-Salzes mit $Na_4P_2O_7$. STROMEYER; SCHWARZENBERG (*Ann.* 65, (1848) 133); WINKLER (*Jahrb. prakt. Pharm.* 5, (1831) 304). Bei Ueberschuß von $Na_4P_2O_7$ enthält der Nd. Na. Rein aus überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ durch $Na_4P_2O_7$, GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 305); durch dieses oder $Na_2H_2P_2O_7$ sofort; auch bei Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu $Na_2H_2P_2O_7$-Lsg. Nach dem Waschen und Abpressen wird geglüht. PAHL (5). Setzt man zu $Na_4P_2O_7$-Lsg. ein Gemenge von $Pb(NO_3)_2$ und NH_4NO_3, bis der Nd. sich schwer zu lösen beginnt, so fallen in kurzem Ndd. von stark wechselndem Pb-Gehalt, die NH_4 aufweisen oder nicht. Die letztern Körper setzen sich aus der Lsg. in mkr. Nadeln ab, aus der klaren Mutterlauge auf Zugabe von $Pb(NO_3)_2$ [und NH_4NO_3?] in mkr. vielseitigen Körnern und aus der hiervon nach derselben Behandlung in mkr. runden Kugeln. Die drei Ndd. enthielten wasserfrei 71.5, 74.1, 74.6 % PbO und 27.0, 26.0, 25.4 P_2O_5. Bei andern Darstt. sank der PbO-Gehalt bis auf 63.8 %. PAHL (8). — 2. Man verrührt sehr lange bei 50° bis 60° a) unl. $NaPO_3$ (37 Tage) oder b) KPO_3 (5 Tage) mit konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. J. MÜLLER (*Beiträge z. Kenntnis d. Metaphosphate, Dissert., Berlin* [*Techn. Hochsch.*] 1906, 17, 34, 39). — 3. Man löst PbO in geschm. KPO_3 (leicht), zieht die erkaltete perlmutterglänzende M. mit sd. W. aus und läßt kristallisieren. Auch aus der Lsg. von viel PbO in $NaPO_3$ bei lebhafter Rotglut. Bei weniger PbO und Dunkelrotglut entsteht $8Na_2O,10PbO,9P_2O_5$, während $Na_4P_2O_7$ die Verb. $Na_2O,2PbO,P_2O_5$ gibt. Das Pyro- und Orthophosphat des K liefern $K_2O,2PbO,P_2O_5$. L. OUVRARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1334). — 4. Glühen von $PbHPO_4$. BERZELIUS; BERTHIER. — Erhitzen von PbO mit $K_4P_2O_7$ und $Na_4P_2O_7$ liefert $KPbPO_4$ und $NaPbPO_4$.

Weißes amorphes Pulver. SCHWARZENBERG. Rhombische Prismen, isomorph mit den Ba- und Sr-Salzen. D.[20] 5.8. Schmelzbar. OUVRARD. Schm. unter geringer Veränderung bei 806°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 280). — Ll. in verd. Säuren. OUVRARD. L. in KOH und HNO_3; unl. in NH_3, Essigsäure und H_2SO_3. SCHWARZENBERG. L. in $Na_2P_2O_7$. STROMEYER. — Erhitzen mit W. in verschlossenen Röhren auf 280° bis 300° zers. in $Pb_3(PO_4)_2$ und in saures Salz, das selbst teilweise in $Pb_3(PO_4)_2$ und H_3PO_4 zerfällt. REYNOSO (*Compt. rend.* 34, (1852) 795; 36, (1853) 511). Na_2HPO_4 zers. beim Kochen in Bleiphosphat und $Na_2P_2O_7$. STROMEYER.

			SCHWARZENBERG.	WINKLER.	BERZELIUS.	BERTHIER.
2PbO	446	75.85	76.29	74.66	76	77.5
P_2O_5	142	14.15	24.17	25.34	24	22.5
$2PbO,P_2O_5$	588	100.00	100.00	100.00	100	100.0

		Pahl.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
PbO	75.8	75.6	75.1	75.5	74.3	75.5	76.3
P_2O_5	24.2	24.4	24.6	23.8	25.2	24.4	24.9
$2PbO,P_2O_5$	100.0	100.0	99.7	99.3	99.5	99.9	101.2

I. Aus überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ durch $Na_4P_2O_7$; II. und III. ebenso durch $Na_2H_2P_2O_7$; IV. und V. aus überschüssigem $Na_2H_2P_2O_7$ durch $Pb(NO_3)_2$; VI. ebenso durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Pahl (6).

Das bei 100° getrocknete Salz verliert beim Glühen 2.92% H_2O (ber. für 1 Mol. 2.95), Schwarzenberg; 0.9 bis 1.5% (ber. für 1/2 Mol. 1.1). Pahl (6). — Gef. nach (2, a), 70.4 u. 70.8% Pb, (2, b) 70.42 (ber. 70.4). Müller.

E[6]. *Bleimetaphosphate.* a) *Allgemeines* und *von unbestimmter Art.* — PbO liefert mit H_3PO_4 bis 400° das Tetrametaphosphat (Dimetaphosphat von Fleitmann), über 400° mit nachfolgendem Schmelzen Hexametaphosphat (Tetrametaphosphat von Fleitmann). Fr. Warschauer (*Beiträge z. Kenntn. der Metaphosphate, Dissert., Berlin (Leipzig)* 1903, 63; *Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 137). — $Pb(NO_3)_2$-Lsg., die mit HPO_3, dann mit NH_3 versetzt wird, gibt einen in überschüssigem NH_3 unl. Nd. Bersoz. — Bleimetaphosphat entsteht [S. 223] neben $PbCl_2$ aus PbO und PCl_5. Michaelis. — Schm. unter geringer Veränderung bei 800°. Th. Carnelley (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 280). Tropfengew. des geschm. beim Schmp. 256 (W. von 0° = 100). Motylewski.

b) *Bleidimetaphosphat.* $Pb(PO_3)_2$. α) *Wasserfrei* [?]. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und H_3PO_4 bei starkem Erhitzen nicht zu erhalten. Glatzel (40). — Vermischen von stark verd. $(NaPO_3)_2$-Lsg. mit überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ liefert kleine ziemlich deutliche Kristalle, die stets mit geringen Mengen $Pb(NO_3)_2$ verunreinigt sind. $(NH_4PO_3)_2$ gibt mit Pb-Salzen augenblicklich einen amorphen Nd. [Vgl. S. 421.] — Schm. in der Glühhitze ohne Aufblähen und erstarrt zum durchsichtigen Glase. — Gef. 60.3% PbO (ber. 61.09). Th. Fleitmann (*Pogg.* **78**, (1849) 253).

β) *Mit 1.5 Mol. H_2O.* — Aus sehr verd. Lsgg. von $(NaPO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Ein schwacher Nd. entsteht schon bei fünfhundertfacher Verd. beider Fll. — Kristallinischer Nd. Bei 150° wasserfrei. Schm. bei 350° und liefert bei langsamem Erkalten Tetrametaphosphat, bei schnellem gewöhnliches [?] Metaphosphat. — Fast unl. in W. — Sd. H_2SO_4 zers. leicht. — Gef. 52.63% Pb, 15.57 und 15.69 P, 6.91 H_2O (ber. 52.81, 15.82, 6.89). A. Glatzel (*Ueber dimetaphosphors. u. tetrametaphosphors. Salze, Dissert., Würzburg* 1880, 39).

c) *Bleitrimetaphosphate.* 1. *Basisch.* $2PbO,Pb_3[(PO_3)_3]_2$ (?). — Ist vielleicht in dem aus $Na_5P_3O_{10}$ und überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in stärkern Lsgg. bei längerer Einw. entstehenden klebrigen Nd. enthalten, der von Na nicht zu befreien ist, und schnell, namentlich beim Verd., in $Pb_2P_2O_7$ übergeht. M. Stange (*Ueber einige Metallverbb. der Triphosphorsäure, Dissert., Rostock* **1896**, 29; *Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 460).

2. *Normal.* $Pb_3[(PO_3)_3]_2,3H_2O$. — Man mischt in mäßig konz. Lsg. $(NaPO_3)_3$ mit der äq. Menge [überschüssigem, G. von Knorre (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 380)] $Pb(NO_3)_2$ (nicht mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $PbCl_2$) [bei Zimmertemp., rührt oder schüttelt gut, v. Knorre] und überläßt die wenn nötig filtrierte Lsg. sich selbst. Th. Fleitmann u. W. Henneberg (*Ann.* **65**, (1848) 304). Das $Pb(NO_3)_2$ fällt das $(NaPO_3)_3$ verunreinigendes $Na_2H_2P_2O_7$ und $(NaPO_3)_6$ aus. Der Nd. ist sofort abzufiltrieren. Reagiert die Lsg. des $(NaPO_3)_3$ stark auf Phenolphthalein, so neutralisiert man sie zuerst. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ liefert auch mit reinem $(NaPO_3)_3$ einen Nd. v. Knorre. Selbst aus beträchtlich verd. Lsgg. Pressen zwischen Papier. C. G. Lindbom (*Acta Lund.* **10**, (1873/74), *Några undersökningar öfver Trimetafosforsyran,* 12). — Kristalle, anscheinend monoklin. Fleitmann u. Henneberg. Mkr. schiefe Prismen. Lindbom. Verliert das H_2O beim Erhitzen unter Aufschäumen, auch HNO_3, die stets in geringer Menge eingeschlossen ist. Schm. bei Rotglut zu einem farblosen Glase, das unl. in W., ll. in HNO_3 ist. Ist das schwerst l. der Trimetaphosphate. Lindbom.

			Fleitmann u. Henneberg.	v. Knorre. I.		II.	III.		IV.
3PbO	669	58.23	58.10	57.75	58.35	58.55	57.99		58.25
$3P_2O_5$	426	37.07	36.83	37.30			36.92	37.20	
$3H_2O$	54	4.70	5.07	4 56	5.00	4.97	4.91	5.02	
$3PbO,3P_2O_5,3H_2O$	1149	100.00	100.00	99.61			99.82		

	Lindbom. Gefunden.			
PbO	57.71	57.63		
P_2O_5		37.38	36.81	
H_2O	4.91			5.21

d) *Bleitetrametaphosphate.* d[1]) *Basisch.* $[PbO,Pb_2(PO_3)_4]_2$. — 1. Ueber Pb wird im Verbrennungsrohr unter starkem Erhitzen P_2O_5-Dampf in nicht zu großer Menge im O-Strom geleitet, ähnlich wie bei $Ag_2O,3P_2O_5$ [ds. Handb. V, 2, 1446], die klare Schmelze langsam erstarren lassen und das Glas von den erstarrten Kristallen der Verb. abgegossen. A. V. Kroll (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 399, 410 [I]). [S. a. unter f[2]).] — 2. Man fällt $Pb(NO_3)_2$ in geringem Ueberschuß (2 g) mit $2(Na_5P_3O_{10},8H_2O)$ (etwa 58% P_2O_5) und erhitzt den wechselnde Mengen H_2O enthaltenden Nd. mit der Spitze der Flamme im Pt-Tiegel. F. Schwarz (*Ueber eine neue Polyphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$ u. einige Verbb. derselben, Dissert., Rostock* 1895, 31; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 263). Konnte so nicht erhalten werden. [S. c[1]).] Stange. — 3. B. s. a. bei e, *β*). Lüdert. — Nach (1) weiße undurchsichtige fein kristallinische M. Kroll (I, 399). Nach (2) klebrige weiße M., die bei hoher Temp. zu einem weißen Glase schm. Schwarz. Sd. W. führt in $Pb_2P_2O_7$ über. Lüdert (30).

		Kroll. nach (1)			Schwarz. (2)		
PbO	70.14	71.71	70.08		70.19	70.98	
P_2O_5	29.86		28.29	30.15	29 24		31.34
$6PbO,4P_2O_5$	100.00		98.37		99.43		

Ber. 72.35% PbO und als Triphosphat bezeichnet. Kroll (I). — Das erste Präparat enthielt anscheinend etwas Na. Wasserhaltig analysiert und auf die wasserfreie Verb. ber. Schwarz.

d[2]) *Normal.* $Pb_2(PO_3)_4$. *α*) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt PbO mit überschüssiger H_3PO_4, wobei die anfängliche Ausscheidung sich bald löst, und läßt die Schmelze allmählich abkühlen. Fleitmann (357). [Vgl. S. 196.] — 2. Man schm. PbO oder $Pb(NO_3)_2$ mit H_3PO_4 (1% Ueberschuß genügt) bei Rotglut, läßt sehr langsam erkalten, zerstößt grob und laugt mit etwas HNO_3 enthaltendem k. Wasser. A. Glatzel (*Ueber di- u. tetrametaphosphors. Salze, Dissert., Würzburg* 1880, 72). — Nach (1) und (2) entsteht über 400° Hexametaphosphat. Warschauer (22, 51). — 3. Man läßt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in überschüssige H_3PO_4 (nicht mehr als 5% der ber. Menge), die abgedampft wird, nach und nach einfließen und erhitzt dann allmählich auf dem Sandbade bis höchstens 400°. Warschauer (23).

Große säulenförmige Kristalle. Gewöhnlich eine durch die glasige M. der überschüssigen H_3PO_4 zusammengekittete verworrene Kristallmasse, die einen Teil des PbO gel. enthält und nur schwierig mit k. W. ausgewaschen werden kann. Fleitmann. Kleine glänzende Nadeln. Läßt sich leicht zerkleinern und zu einem Pulver zerreiben sowie verhältnismäßig schnell vollständig auswaschen. Warschauer (23). Weiße durchscheinende prismatische Kristalle. Das geschm. liefert bei schnellem Erkalten ein durchsichtiges Glas, bei langsamem wieder die Kristalle. Glatzel (80). — Schm. in starker Glühhitze

und erstarrt bei schnellem Erkalten zu einer amorphen M. Unl. in W., FLEITMANN, GLATZEL; nachweisbar löslich. WARSCHAUER. — Kochen mit Säuren zers. leichter als die übrigen unl. Metaphosphate, FLEITMANN; als die des Ba, Al, Cu. WARSCHAUER. [Teilweise auch GLATZEL.] Alkalihydrosulfide [besonders $(NH_4)_2S$, GLATZEL] zers. leicht schon in der Kälte, FLEITMANN; liefern sehr leicht die Alkalitetraphosphate. WARSCHAUER (23, 49). Schm. Na_2CO_3 schließt auf. GLATZEL. — Gef. 40.19% P_2O_5 (ber. 38.91), FLEITMANN; 56.39 Pb, 16.34 u. 16.50 P (ber. 56.75, 16.99). GLATZEL (80).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Aus den Lsgg. von $(NaPO_3)_4$ und überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Weiße Kriställchen. Wird bei schwachem Glühen wasserfrei, schm. bei Rotglut. Die Schmelze erstarrt bei langsamem Abkühlen kristallinisch, sonst amorph. L. in sd. Säuren; nach dem Erhitzen nur von h. konz. H_2SO_4 vollständig zers. unter Umwandlung der Tetrametaphosphorsäure in die gewöhnliche Modifikation. — Gef. 47.19 u. 47.10% Pb, 14.09 P, 16.59 H_2O (ber. 47.37, 14.19, 16.47). GLATZEL (102).

e) *Bleihexametaphosphat.* $Pb_3(PO_3)_6$. α) *Wasserfrei.* — S. die Darstt. (1) und (2) unter d[2]). — Man verfährt wie bei d[2]), erhitzt aber über 400°, bis eine völlig klare Schmelze entstanden ist, und läßt ganz allmählich erkalten. — Asbestähnlich, faserig; von kristallinisch-strahliger Struktur. Setzt sich sehr leicht mit Na_2S beim allmählichen Einrühren in die Lsg. um. WARSCHAUER (22, 51).

β) *Wasserhaltig.* — Man setzt zu überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ in Lsg. langsam unter Rühren reines $(NaPO_3)_6$ (aus $Na_4P_2O_7$), wäscht den starken flockigen Nd., der auch aus verd. Lsgg. fällt, lange mit k. W. und trocknet auf Porzellan, danach bei 60°. Unreines $(NaPO_3)_6$ (aus $(NH_4)NaHPO_4$) liefert ein Prod., dessen Zus. sich mehr $Pb_3P_4O_{13}$ nähert. — Weißes amorphes Pulver. Schm. zu einem farblosen Glase. Fast unl. in W.; l. in Säuren. H_2S macht aus dem feuchten Metaphosphorsäure frei. H. LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 31).

Wasserfrei.		LÜDERT. I.	II.	III.	IV.
PbO	60.99	60.59	56.96	64.80	63.29
P_2O_5	39.01	32.91	33.04	35.20	36.71
$3PbO,3P_2O_5$	100.00	93.50	90.00	100.00	100.00

I., II. unmittelbar gef.; III., IV. auf wasserfreies Salz umgerechnet. Wohl durch überschüssiges $Pb(NO_3)_2$, das sich nicht auswaschen läßt, verunreinigt. $PbO : P_2O_5 = 1.17 : 1$ und 1.09 : 1. LÜDERT.

f) *Bleiultraphosphate.* — Salze einer über die GRAHAM'sche Metaphosphorsäure hinaus entwässerten Phosphorsäure, die ein echtes Anhydrid der Metaphosphorsäure ist.

f[1]) *Allgemeines.* — Erweicht man glasiges P_2O_5 im Pt-Tiegel, rührt steigende Mengen PbO ein, wobei heftiges Erglimmen auftritt, zieht aus der Glasmasse Fäden heraus und bestimmt ihre Zerreißfestigkeit beim Erweichungspunkt [Näheres a. a. O., 6 ff.], so wechselt die Kurve der Punkte gleicher Erweichung fünfmal ihre Richtung. Der erste Knickpunkt liegt bei $PbO,3P_2O_5$ (Ultraphosphat I), der zweite bei $2PbO,3P_2O_5$ (Ultraphosphat II), der dritte unscharfe bei $7PbO,6P_2O_5$, in der Nähe des sog. Dekaphosphats, der vierte undeutliche bei $4PbO,3P_2O_5$ (Ultraphosphat III) und der fünfte bei $5PbO,3P_2O_5$ [s. d[1])]. Zwischen dem zweiten und dritten ist anscheinend der dem Metaphosphat $3PbO,3P_2O_5$ zukommende verdeckt, das sich durch seine besonders ausgeprägte Glasnatur auszeichnet und weitgehend dissoziiert wird. Nicht völlig ausgeschlossen ist eine andere Deutung, nach der die Depressionen in der Kurve Folgen einer auf längerem Zwischenraum unterdrückten Kristallisation eines Ultraphosphats $PbO,2P_2O_5$ sind. Die Annahme von

Verbb. bei den Knickpunkten wird gestützt durch die Natur der Schmelzen, besonders die gleichzeitig auftretende Entglasung (Kristallisation), die beim Erhitzen wieder verschwindet. Die Schmelzen mit mehr als 3 Mol. P_2O_5 auf 1 Mol. PbO qualmen schon in mäßiger Hitze stark, sind sehr zerfließlich und klebrig. Diese Erscheinungen verschwinden in der $PbO,3P_2O_5$ entsprechenden Schmelze, die schwerer zu Fäden ziehbar ist. Mit zunehmender PbO-Menge wird das Fadenziehen leichter, dann wieder schwerer mit einem Höchstpunkt bei $2PbO,3P_2O_5$. Kurz vor dieser Verb. geht die Zersetzbarkeit in W. unter allmählichem Lösen verloren. Die Entglasbarkeit verschwindet mit zunehmender Basizität sehr schnell, tritt aber bei $6PbO,5P_2O_5$ wieder auf und wird bei $4PbO,3P_2O_5$ besonders ausgeprägt (scheinbar Täfelchen, die sich als feine Schuppen überlagern). Die Ausscheidung von Kristallen, die ohne oder unter Zers. erfolgt, nimmt mit der Basizität langsam zu und tritt bei Tempp. ein, die mehrere Hundert Grad höher liegen als die der festen Erstarrung als reines Glas. Zunächst erstarren noch Glas und Kristall gleichzeitig. Entsprechend bleibt die Zähigkeit bei einer Temp. annähernd ungeändert, während die Haltepunkte mit zunehmendem Basengehalt steil ansteigen. Die Verb. $5PbO,3P_2O_5$ trachtet ruckweise in Blättern zu krist. Darüber hinaus versagt das Fadenziehen, das bisher schwer gelang, vollständig. Die Gläser sind aufzufassen als „Kryosole“, d. h. in Schmelzen sich lösende und aus ihnen herstammende kolloid-amorphe Sole. A. V. Kroll (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 26).

f[2]) *Ultraphosphat* $PbO,3P_2O_5$. — Aus PbO und P_2O_5-Dampf. [Vgl. d[1]).] — Aehnelt der Ag-Verb. L. in W. unter Zers. und Zerbrechen in einzelne Stücke. In der Lsg. gibt $AgNO_3$ kräftige Fällung. — Gef. 33.12% PbO (ber. 34.25). Kroll (411).

III. Blei, Phosphor und Stickstoff. A. $Pb(NO_3)(H_2PO_2)$. *Bleinitrathypophosphit.* — Aus der Lsg. von 250 g $Pb(H_2PO_2)_2$ in der von 500 g krist. $Pb(NO_3)_2$ in 1 1/2 l W. Trocknen bei 40° bis 50°. — Körniges Kristallpulver, Nadeln oder voluminöse M. Stark explosiv. Detonationsgeschwindigkeit größer als die des Knallquecksilbers, etwa gleich der des PbN_6. Empfindlichkeitsgrad wie bei Knallquecksilber. Sehr heiße Explosionsflamme. Entwickelt beim Zerfall 117 l/kg Gas. Geeignet für Perkussionszündsätze, nicht als Initialsprengstoff. E. v. Herz (*Z. ges. Schieß.* **11**, (1916) 365, 388; *C.-B.* **1919**, I, 271).

B. $Pb_2(NO_3)_2(HPO_3)$. *Bleinitratphosphit. Bleinitrophosphit.* — 1. Aus überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ und NaH_2PO_3 in der Kälte. Die Ggw. einer kleinen Menge Säure (HNO_3, H_3PO_3) beschleunigt die B. des kristallinischen Nd. — 2. Er entsteht auch nach und nach aus $Pb(NO_3)_2$ und $Na_2H_2PO_5$ in der Kälte, weil dieses in NaH_2PO_3 übergeht. — 3. Aus seiner w. Lsg. oder aus der gleicher Mengen von $PbHPO_3$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in verd. HNO_3 (1 : 10) beim Erkalten in schönen Kristallen. — 4. Beim Schütteln von $PbHPO_3$ mit HNO_3 oder beim Abkühlen einer Lsg. von $PbHPO_3$ in verd. HNO_3; allgemein, wenn $PbHPO_3$ in Ggw. freier HNO_3 ist. — An der Luft und bis 110° beständig. Stärkeres Erwärmen zers. unter Explosion und Hinterlassung eines weißen Rückstandes. [S. dagegen $PbHPO_3$, S. 409.] W. löst $Pb(NO_3)_2$ und hinterläßt $PbHPO_3$, schnell und vollständig beim Kochen (gef. 52.8% $Pb(NO_3)_2$, ber. 53.6). Verdampfen mit konz. HNO_3 und Glühen liefert ein Gemenge von $Pb_3(PO_4)_2$ und PbO (gef. Gew.-Verlust 16.60 und 16.34%, ber. 16.34). 3.33%ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. löst gegen 15° etwa 1 g ohne Zers.; 3.2%ige Lsg. und schwächere zers., in der Wärme auch stärkere. — Gef. nach (3) 71.71% PbO, 5.29 P (ber. 72.17, 5.01). L. Amat (*Compt. rend.* **110**, (1890) 902; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 316).

C. *Bleinitratphosphate.* a) $Pb(NO_3)_2,Pb_3(PO_4)_2,2H_2O$. — Man gießt Na_2HPO_4 in überschüssiges $Pb(NO_3)_2$. [S. a. $Pb_3(PO_4)_2$, S. 411.] — Kristallinischer Nd., der sich sehr schnell absetzt. Beim Glühen unter Entw. von H_2O und roten Dämpfen zers. zu blaßgelben, beim Erkalten

weißen Pseudomorphosen von $4PbO,P_2O_5$. Unl. in k. W.; sd. zers. in $Pb(NO_3)_2$ und in $Pb_3(PO_4)_2$. L. in wenig sd. konz. HNO_3 fast vollständig bis auf $Pb(NO_3)_2$; scheidet sich beim Erkalten wieder in kleinen sechseckigen monoklinen Tafeln ab. GERHARDT (*Compt. chim.* **1849**, 234; *Ann.* **72**, (1849) 83). B. s. a. bei $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2,H_2O$ [S. 425].

			GERHARDT
4Pb	828	70.29	70.02
2N	28	2.38	2.40
2P	62	5.26	5.42
4H	4	0.34	0.36
16O	256	21.73	
$Pb_4(NO_3)_2(PO_4)_2,2H_2O$	1178	100.00	

b) $Pb(NO_3)_2,2Pb(H_2PO_4)_2$. — Man gießt H_3PO_4 in $Pb(NO_3)_2$-Lsg., oder man dampft die Lsg. von $Pb_3(PO_4)_2$ in HNO_3 ab. BERZELIUS. — Aus der Lsg. des $Pb_3(PO_4)_2$ in w. HNO_3 schießt beim Erkalten reines $Pb(NO_3)_2$ an. DUJARDIN (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 309). — Erhitzen verwandelt unter Entw. von NO_2 in $Pb_3(PO_4)_2$. Das $Pb(NO_3)_2$ wird wenig an k., fast vollständig an sd. W. abgegeben. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 161).

D. *Bleiamidophosphate.* D[1]. *Orthophosphatverbindungen.* a) *Normal* [?]. — Weißer voluminöser, in NH_3 unl. Nd. SCHIFF.

b) *Sauer* (?). — KO,OH,NH_2,PO und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ geben einen aus radial angeordneten Platten bestehen Nd. Etwas l. in Wasser. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 210).

D[2]. *Pyrophosphatverbindungen.* a) *Bleidiamidopyrophosphat.* — Durch Doppelzers. — Weißes körniges Pulver. Erhitzen zers. allmählich wie das Fe-Salz. NH_3 zers. GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 149). Vgl. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 225).

b) *Bleitriamidopyrophosphate.* b[1]) $Pb_3(H_4P_2N_3O_4)_2$. *Triplumboditriamidopyrophosphat; ³/₄-gesättigtes.* — Man erwärmt die Säure mit basischem Bleiacetat. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, (1866) 1).

			GLADSTONE u. HOLMES.
3Pb	621	64.35	64.40
8H	8	0.83	
4P	124	12.85	12.59
6N	84	8.70	8.30
8O	128	13.27	
$Pb_3H_8P_4N_6O_8$	965	100.00	

b[2]) $PbH_5P_2N_3O_4$. *Monoplumbotriamidopyrophosphat; ¹/₂-gesättigtes.* — Man verteilt die Säure in W. und fügt im Ueberschuß konz. mit Essigsäure schwach angesäuerte $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. hinzu. — Sogleich weißer dichter körniger Nd. — Gef. 53.95 % Pb, 16.05 P (ber. 54.47, 16.32). GLADSTONE u. HOLMES.

b[3]) $Pb(H_6P_2N_3O_4)_2$. *Monoplumboditriamidopyrophosphat; ¹/₄-gesättigt.* — Man behandelt die Säure mit einer durch freie HNO_3 deutlich sauer gemachten $Pb(NO_3)_2$-Lsg. — Sonst mischen sich α) und β) bei. GLADSTONE u. HOLMES.

E. *Bleipentazotetraphosphate.* — Durch Behandeln der Säure mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ entstehen Salze mit 30.3, 34.6 und 38.0 % Pb. — Das letzte Salz enthält 11.86 % N (ber. für $PbH_7P_4N_5O_8$ 39.31 Pb, 13.58 N). GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **6**, (1868) 261).

F. *Bleinitrilotrimetaphosphat.* — Aus stark saurer Lsg. von $H_2P_3NO_7$ durch $Pb(NO_3)_2$. — Weißer pulveriger Nd. Unl. in NH_3 und verd. Säuren;

l. in wss. NaOH und in rauchender HNO_3. Schm. leicht unter starkem Schäumen. — Enthält kein H_2O. [Sonst keine Analyse.] A. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 260).

G. *Ammoniumbleiphosphate.* a) *Pyrophosphat* [?]. — G. PAHL unter $Pb_2P_2O_7$ [S. 415].

b) *Dimetaphosphat.* $(NH_4)_2Pb(PO_3)_4$. — Aus den Lsgg. gleicher Mol. $Pb(PO_3)_2$ und NH_4Cl krist. nur $Pb(PO_3)_2$. GLATZEL (64). — 1. Aus $Pb(PO_3)_2$ und überschüssigem $(NH_4PO_3)_2$. — 2. Aus den gemischten Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4PO_3)_2$ sofort flimmerndes Kristallpulver. [Vgl. b), S. 416.] — Bei 150° kein Gew.-Verlust. Glühen treibt das NH_3 schwierig aus. Wl. in W. Säuren greifen schwer an. — Gef. 9.65% $(NH_4)_2O$, 39.73 PbO (ber. 9.30, 39.89). FLEITMANN (*Pogg.* **78**, (1849) 343).

IV. Blei, Phosphor und Schwefel. A. *Bleisulfidphosphid* (?). — Entsteht aus PbS in P-Dampf nicht. A. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 474).

B. *Bleiverbindungen geschwefelter Phosphorsäuren.* a) $Pb_2P_2S_6$. *Bleithiosubphosphat.* — Aus Pb und P_2S_5 bei hoher Temp. Man erhitzt im zugeschm. Hartglasrohr, das in einem längern Eisenrohr in Sand eingebettet ist, auf Rotglut einige Stdn. Gemenge aus — 1. 2 g Pb, 5 S und 2 rotem P (mit W. und A. gewaschen), — 2. 4.14 g Pb, 1.92 S und 0.62 P, C. FRIEDEL (*Compt. rend.* **119**, (1894) 260; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1061), — 3. 20 Stdn. ein Gemisch aus 3.096 T. Pb, 0.96 S und 0.31 P, wobei ein Teil des Pb nicht angegriffen wird, L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 429 [II], — und beseitigt aus der nach (1) erhaltenen orangefarbenen kristallinischen M. das überschüssige P_2S_5 durch Kochen mit W. Benutzt man statt des P-S-Gemenges P_2S_5, so bietet die Trennung der Verb. einige Schwierigkeiten. FRIEDEL. — Erhitzen von PbS in einem Strom von P_2S_5-Dampf liefert eine nicht einheitliche Schmelze. FERRAND. — Orangegelbes, FRIEDEL, hellgelbes, FERRAND, kristallinisches Pulver, dessen Körner vielfache glänzende Flächen zeigen (ein Winkel 76° 50′ bis 77°). Wirkt stark auf polarisiertes Licht. W. greift nicht an. FRIEDEL.

	Berechnet von			FRIEDEL.		FERRAND.
	FRIEDEL.	FERRAND.	nach	(1)	(2)	(3)
Pb	61.90	61.96		59.35	61.37	59.82
P	9.29	9.29		9.35	8.84	10.80
S	28.79	28.75		30.01	28.42	28.98
$PbPS_3$	99.98	100.00		98.71	98.63	99.60

b) *Bleithiooxyphosphite.* $3(2)PbO,P_2OS_2,3H_2S,xH_2O$. — Aus dem NH_4- oder Na-Salz und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Gelb bis rot. Zerfallen bald in PbS und H_3PO_3. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **93**, (1881) 491). — S. a. ds. Hdb. I, **3**, 282; II, **1**, 412.

c) *Bleisulfoorthophosphat.* $Pb_3(PS_4)_2$. — Man erhitzt [z. B. wie bei Cu_3PS_4, ds. Handb. V, **1**, 980] zur Darst. von 50 g der Verb. 44.37 g $PbCl_2$ (frisch geschm. und gepulvert) mit 25 g P_2S_5 (völlig trocken; etwas mehr als der ber. Menge) in einer Retorte, wobei reichlich $PSCl_3$ und etwas P_2S_5 entweichen, pulvert die sandige gelbgrüne M., die in den am heißesten gewesenen Teilen halb geschm. ist und an einzelnen Stellen braune, teilweise auch violette Kriställchen zeigt, erhitzt, nach dem Pulvern, über dem Gebläse im bedeckten Biskuittiegel, bis die Schmelze nicht mehr raucht, und läßt langsam erkalten. — Radialfaserige metallglänzende M., die etwa wie Antimonium crudum aussieht; von grünlichgelbem Pulver. Schm. schwer über dem Einbrenner, leicht über dem Gebläse und färbt hierbei die Flamme,

unter gleichzeitiger B. von SO_2, fahlweiß. — Unl. in W., A., Ae., CS_2, Bzl. und Eisessig. NH_3 greift nicht an; konz. KOH schwärzt. W. HCl zers. unter H_2S-Entw., w. HNO_3 unter S-Abscheidung, sd. konz. H_2SO_4 unter B. von SO_3. Völlig l. in Königswasser. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 205).

		Glatzel.	
Pb	66.09	66.53	66.72
P	6.61	6.92	6.81
S	27.30		
$Pb_3P_2S_3$	100.00		

d) *Bleithiopyrophosphat.* $Pb_2P_2S_7$. — Man erhitzt im geschlossenen Rohr 24 Stdn. ein Gemenge von 2 g Pb, 0.31 P und 1.12 S oder von 4.768 g PbS, 0.62 P und 1.60 S. — Rotes kristallinisches Pulver aus Oktaedern. Ziemlich beständig in feuchter Luft. K. HNO_3 greift nicht an, w. zers. vollständig. L. FERRAND (*Compt. rend.* 122, (1896) 888; II, 430).

		Ferrand.
Pb	59.13	59.88
P	8.87	7.94
S	32.00	32.00
$Pb_2P_2S_7$	100.00	99.82

C. *Mit Sauerstoff und mit Stickstoff.*

a) *Triplumbotrithioorthophosphat.* $Pb_3(POS_3)_2$. $O:P\langle S, S, S \rangle$ ... $\mathrm{O:P(S_2{>}Pb)(S{-})},\ \mathrm{S_2{>}Pb},\ \mathrm{O:P(S{-})(S_2{>}Pb)}$. — Leicht zersetzlicher Nd. C. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 111). — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und wss. $(NH_4)_3POS_3$ oder $(NH_4)_3P(NH)S_3$. Man versetzt frisch bereitete wss. Lsg. von $(NH_4)_3P(NH)S_3$ mit überschüssiger $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., erwärmt mit dem zunächst entstehenden hellgelben schleimigen Nd. kurze Zeit auf 50° bis 60° (bei wesentlich höherer Temp. entsteht PbS), zentrifugiert die schnell zu Boden sinkenden Flocken, wäscht durch Dekantieren mit etwas Essigsäure enthaltendem w. W. und trocknet (a) in der Leere über H_2SO_4 oder (b) bei 100°. Im letztern Falle bildet sich etwas PbS. Der zunächst entstehende helle Nd. wird aus $(NH_4)_3POS_3$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei 0° weiß erhalten, ohne daß es gelingt, ihn in dieser Reinheit zu isolieren; er ist entweder ein Hydrat oder wahrscheinlicher $(S:P)_2.PbO_2,(PbS_2)_2$. — Gelbe Flocken. Färbt sich bei 300° bis 400° dunkel; schm. ohne Zers. bei Rotglut. L. in HCl und HNO_3, namentlich bei leichtem Erwärmen. Die Lsg. läßt bald PbS fallen. — Gef. nach (a) 68.70% Pb, 7.02 P, 21.69 S; nach (b) 68.76 Pb, 20.26 S (ber. 68.42, 6.84, 21.21). A. STOCK (*Ber.* 39, (1906) 1987).

b) *Bleinitrilodithiophosphat.* $PbPNS_2$. (?) — Läßt sich rein nicht darstellen. — Der aus $(NH_4)_2PNS_2$ und Bleisalzen, z. B. mit $Pb(ONa)_2$ ($Pb(NO_3)_2$ mit einem kleinen Ueberschuß NaOH) erhaltene hellgelbe Nd., der durch Dekantieren mit W., mit A. und Ae. gewaschen und über P_2O_5 getrocknet ist, enthält nur $^3/_5$ bis $^3/_4$ des ber. Pb und erhebliche Mengen H_2O. Vielleicht liegt ein saures Salz vor. Wird bei längerm Aufbewahren oder bei 100° kräftig gelb. Anscheinend l. in fl. NH_3. Die Lsg. scheidet schnell PbS ab. STOCK (2002).

c) *Bleiamidothiophosphate.* c[1]) $Pb(NH_2)PO_2S$. — Aus dem NH_4-Salz und $PbCl_2$-Lsg. — Weißer Nd., getrocknet blaßgelb. L. in verd. HNO_3. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 3, (1865) 1).

			GLADSTONE u. HOLMES.
Pb	207	65.09	65.02
N	14	4.40	4.30
2H	2	0.62	0.68
P	31	9.75	9.52
2O	32	10.07	
S	32	10.07	
$PbNH_2PO_2S$	318	100.00	

c[2]) *Bleidiamidothiophosphat.* — Aus der neutralisierten Säure durch $PbCl_2$-Lsg. — Weißer Nd. Erhitzen mit W. schwärzt. L. in verd. HNO_3. GLADSTONE u. HOLMES.

V. Blei, Phosphor und Halogene. A. *Bleifluoridphosphat.* $PbFl_2$, $3Pb_3(PO_4)_2$. — Aus der Schmelze der Bestandteile. — Schmp. 1046°. Sicher zwei, wahrscheinlich 3 Modifikationen (α, β, γ). Unmittelbar nur ein Umwandlungspunkt (696°) nachweisbar. Die α-Verb. ist mit α-$Pb_3(PO_4)_2$ vollständig mischbar. Sie und $PbFl_2$ bilden in ausgedehntem Maße feste Lsgg., γ-Verb. und β-$Pb_3(PO_4)_2$ nicht oder in sehr beschränktem Maße, γ-Verb. und $PbFl_2$ nicht. M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 768). — Auf nassem Wege konnten die komplexe Phosphorflußsäure und infolgedessen auch ihr Bleisalz nicht erhalten werden. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 313).

B. *Bleichloridphosphit.* — Man fällt in W. gel. und mit einem Alkali neutralisiertes PCl_3 durch Bleisalze. — Sd. W. nimmt $PbCl_2$ auf. BERZELIUS.

C. *Bleichloridphosphate.* a) $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$. α) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Pyromorphit* oder *Grünbleierz*; als Hüttenprod. von NÖGGERATH (*Jahrb. Miner.* 1847, H. 1; *J. B.* 1847/48, 1214) beobachtet. — 1. Erhitzen von β) oder b). HEINTZ. — 2. Man schm. 7 T. $PbCl_2$ mit 1 T. Na_3PO_4 im verschlossenen Tiegel, läßt bis fast zum Erstarrungspunkte des $PbCl_2$ erkalten und gießt den fl. Teil ab. MANROSS (*Ann.* 82, (1852) 348). — 3. Man erhitzt 1.4 T. $PbCl_2$ und 12.2 T. $Pb_3(PO_4)_2$ mit überschüssigem NaCl bis zu dessen Schmelzen. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE u. CARON (*Compt. rend.* 47, (1858) 985; *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, (1863) 451). Die so entstehenden sehr kleinen Kristalle eignen sich schlecht für optische Unterss. Man schm. das ber. Gemenge der Bestandteile, das mit etwa 1/4 der ber. Menge $PbCl_2$ bedeckt ist, bei etwa 1060° in einem dicht verschlossenen Porzellantiegel, der unter Ausfütterung mit MgO in einen verschlossenen Thontiegel eingesetzt ist, und läßt langsam erkalten. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 134). — 4. Mehrstündiges Erhitzen von $PbCl_2$, $(NH_4)_2HPO_4$ und überschüssigem NH_4Cl auf 150° bis 180° im zugeschm. Rohr. Man erhält äußerst schwer einzelne schlecht ausgebildete Kristalle. Besser: Das $(NH_4)_2HPO_4$ wird in einer dünnwandigen Glasröhre in das weitere dickwandige Rohr eingeführt, sodaß es erst bei hoher Temp. wirken kann. E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* 17, (1890) 490, 491). — 5. Schm. von PbO mit $Na_4P_2O_7$ und überschüssigem NaCl. Bei mäßiger Menge NaCl entsteht $Na_2O,2PbO.P_2O_5$. L. OUVRARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1334). — 6. Erhitzen von $PbCl_2$ mit $Pb_2P_2O_7$ und W. auf 250°. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 419). — 7. Erhitzen von $PbCl_2$-Lsg. mit $CaHPO_4$ liefert ein Gemenge mit Apatit. Die Fl. wird sauer. DEBRAY.

Nach (3) feines Kristallpulver, DEBRAY; nach (2) lichtgelbe stark glänzende durchsichtige lange Kristalle, hexagonal bipyramidal; 1:0.7362; m{10$\bar{1}$0} mit x{10$\bar{1}$1}; (10$\bar{1}$1):(10$\bar{1}$0) = 49° 37'. MANROSS. Nach (3) in Drusen der erstarrten Schmelze lange verfilzte Kristalle, von derselben stabförmigen Struktur wie die natürlichen aus der Bretagne. MICHEL (134, 136). Nach (4) lebhaft

licht- und doppelbrechende Nadeln von der Form des Apatits. Weinschenk. — *Natürliche* Kristalle zeigen meist nur m{10$\bar{1}$0} mit {0001}, selten x{10$\bar{1}$1} und andere Bipyramiden; (0001):(10$\bar{1}$1) = 40° 22'. Haidinger. Vgl. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipz.* **1908**, II, 826). Pyromorphit von Sarsabas hat {0001}, {10$\bar{1}$0}, {11$\bar{2}$0}, {10$\bar{1}$1}, {11$\bar{2}$1}, E Tacconi (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) 72; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, II, 31); von Britisch Columbien prismatisch nach m{10$\bar{1}$0} entwickelt, außerdem a{11$\bar{2}$0}, c{0001}, x{10$\bar{1}$1}, y{20$\bar{2}$1}, π{40$\bar{4}$1} und ε{30$\bar{3}$4}. O. Bowles (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, 40; *C.-B.* **1909**, II. 858; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, I, 370); von Neu-Caledonien, oft hohle Kristalle, mit {10$\bar{1}$0}, {11$\bar{2}$0}, {0001}, {15. $\bar{1}$5. 14}, {20$\bar{2}$1}, {90$\bar{9}$1}. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **17**, (1894) 120; *N. Jahrb. Miner.* **1896**, I, 400). Kristallogrophisches über goldgelben aus Mindouli (franz. Congo): A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 256). Härte 3.5 bis 4. D. 6.5 bis 7.1; des gelben aus Britisch Columbien 7.013, des grünen 7.051. Bowles. Negative Doppelbrechung. M. Kirpatic (*Miner. Mitt.* [2] **28**, (1909) 297). Optisch einachsig, wenn die Kristalle nicht aus Gruppen kleiner Prismen bestehen. E. Jannettaz u. L. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 198). Brechungsexponenten nach H. L. Bowman (*Miner. Mag.* **13**, (1903) 324; *N. Jahrb. Miner.* **1905**, I, 39):

rot		gelb		blau	
ε	ω	ε	ω	ε	ω
2.042	2.0504	2.0494	2.0614	2.0832	2.0964

Farbe und Gestalt der natürlichen Verbindung: [S. a. bei den Analysen.] Pyromorphit von Miers in Böhmen ist grün, sehr häufig braun, bisweilen mit Wechsel von Dunkelbraun bis Hellgelb an demselben Kristall; auch tropfsteinartig in braunen Zapfen, J. Gerstendörfer (*Ber. Wien. Akad.* [I] **99**, (1890) 422; *N. Jahrb. Miner.* **1893**, I, 11); von Turkoicza im Komitat Bihar gelblichgrün, z. T. nur im Kern, außen lichtgraulichgrün; manchmal spitze Pyramiden zu bündel- oder garbenförmigen Gruppen verwachsen, K. Zimanyi (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 252); von Sarsabas (Sardinien) in Nadeln. Prismen und Efflorescenzen. G. R. Traverso (*Sarsabas e suoi minerali, Alba* **1898**; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 218). Kleinere Kristalle von Broken Hill sind zuweilen vollständig oder fast farblos und durchscheinend, größere (1 cm) blaßgrün und fast undurchsichtig. L. J. Spencer (*Miner. Mag.* **15**, (1908) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 36). Im westlichen Ural sekundär, A. Karpinsky (*Verh. miner. Ges. Petersb.* **42**, (1904) 20; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 188); in Britisch Columbien als Zers.-Prod. von Bleiglanz in wachsgelben oder grünen zerbrechlichen Prismen und Nadeln, die meist zu Bündeln vereinigt sind. Bowles. — Fettglänzend. Manchmal radioaktiv. So kleine grüne und gelbe Kristalle von Issy l'Évêque (Saône et Loire), die kein As enthalten. P. Gaubert (*Bull. soc. franç. minér* **29**, (1906) 56; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 356); J. Danne (*Compt. rend.* **140**, (1905) 241). Wärmeleitung 0.933. Ed. Jannettaz (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1352; *N. Jahrb. Miner.* **1894**, I, 5). — Künstliches schm. über 1100°. Amadori. Natürliches leicht schmelzbar; die Schmelze erstarrt unter lebhaften Erglühen zu einer Kristallmasse. Ueber ihre Natur s. G. Rose (*Pogg.* **85**, (1852) 294); Kenngott (*Ber. Wien. Akad.* **10**, 180; *J. B.* **1853**, 841). Bei der Lötrohrprobe liefert die Borax-PbO-Perle die H_3PO_4-Rk. W. Florence (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 141). — Dielektrizitätskonstante 47.5 ($\lambda = 75$ cm). W. Schmidt (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 114). — $COCl_2$ greift Pyromorphit bei 350° an; bei 500° geht fast augenblicklich das Pb in $PbCl_2$ über, das sich teilweise verflüchtigt. J. Barlot u. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1153). Citronensäure (konz. Lsg.) greift Pyromorphit in der Kälte schwach an. H. C. Bolton (*Ber.* **13**, (1880) 732).

		Manross.	Michel.	Kersten.	Wöhler.	Jannettaz u. Michel.	
		1.		2.	3.	4.	5.
$PbCl_2$	278	10.25	11.89	10.14	10.09	9.91	10.26	10.67
$3Pb_3(PO_4)_2$	2433	89.75	88.23	89.87	89.91	90.09	89.62	88.72
$PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$	2711	100.00	100.12	100.01	100.00	100.00	99.88	99.39

1. künstlich. — 2. bis 5. Pyromorphit. — 2. Kersten (*Schw.* **61**, (1831) 1; *Pogg.* **26**, (1832) 489). — 3. Wöhler (*Pogg.* **4**, (1825) 161). — 4. Aus Ems, mit einer Spur CaO. — 5. Aus Emmendingen (Baden). Jannettaz u. Michel.

	Jannettaz u. Michel.		Rivot.	
	6.	7.	8.	9.
$PbCl_2$	9.612	9.68	9.50	5.5
PbO	69.155	72.13	70.25	
P_2O_5	16.594	17.12	18.10	
$PbCl_2,9PbO,3P_2O_5$	98.361	99.80	100.45	

6. bis 8. Pyromorphit. Die Summen einschließlich der nachfolgend angegebenen Nebenbestandteile. — 6. Aus Joachimsthal, 3% FeO (äq. 9.29 PbO). — 7. Aus Hofsgrund bei Freiburg (Breisgau), 0.87 FeO (äq. 2.69 PbO). — 8. Aus Huelgoet (Finistère), 1.25 CaO, 1.20 $CaFl_2$, 0.15 FeO. — 9. Aus Mies mit 1.5 $CaFl_2$ (äq. 5.34 $PbCl_2$). — Rivot bei Jannettaz u. Michel.

	10.	11.	12.	13	14.	15.
PbO	80.20	80.13	80.80	80.85	81.88	80.97
Cl	2.52	2.59	2.65	2.57	2.53	2.54
P_2O_5	16.12	15.65	15.58	15.01	15.80	15.94

10. bis 15. Pyromorphit aus — 10. British Columbien, gelbe Art; außerdem 0.59% CaO, 0.86 FeO, 0.41 As_2O_5, Spur $CaFl_2$, 0.08 Unl.; Summe 100.78. Bowles. — 11. ebendaher, graue Art; außerdem 0.56% CaO, 0.46 FeO, 0.90 As_2O_5, 0.05 Unl.; Summe 100.34. Bowles. — 12. grünlichgelber Pyromorphit aus der Broken Hill-Gegend; außerdem 0.38 CaO, Spur Fe, 0.28 Al_2O_3. J. C. H. Mingaye, H. P. White u. W. A. Greig (*Records Geol. Surv. N. S. Wales* **8**, 182; *Z. Kryst.* **43**, 623; *C.-B.* **1907**, II, 1109). — 13. glänzend hellbraune blumenkohlartige Ausfüllungen der Höhlungen und Ueberwachsungen von Dolomitkristallen von Cusihuiriachic in Mexiko; außerdem 1.11 As_2O_5, 0.58 CaO, 0.22 MgO, H. Ungemach (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 401). — 14. Reiner aus dem Anrep-Zachaeus Erbstollen bei Aegidienberg (Umgebung von Rheinbreitbach). R. Brauns (*C.-B. Miner.* **1909**, 257; *C.-B.* **1909**, I, 1829). — 15. Aus Schemnitz, mit 0.25 CaO Summe 99.70. C. Hidegh (*Mathem. és term. tud. közleményck, Kiadja a magy. tud. Akadémia* **17**, (1883?) 97; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 535). — Gef. in wasserhellen Kristallen von Dernbach bei Montabaur in Nassau 75.07% Pb, (0.30 Ca), 2.13 Cl, 21.27 PO_4, (0.31 in HNO_3 Unl.), zusammen 99.08. A. Hilger (*N. Jahrb. Miner.* **1879**, 129). — Gef. in dem von Broken Hill 6.57% Pb, 69.40 PbO, 2.26 Cl, 15.22 P_2O_5, (Spur P_2O_5, 0.62 Fe_2O_3, Spur CaO, 4.67 Gestein, 0.86 Feuchtigkeit), zusammen 99.60. J. C. H. Mingaye (*Records Geol. Surv. N. S. Wales* **6**, (1898) 116; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 300). — Licht orangefarbene hexagonale Kristalle (Färbung vielleicht durch Eisenphosphat) des sog. chromo-phosphate of lead von Leadhills mit 10.48% $PbCl_2$, 89.04 $Pb_3(PO_4)_2$, samt 0.45 Eisenphosphat Summe 99.97. F. Heddle (*Miner. Mag.* **5**, (1882) 1; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 199). — Hoch apfelgrüner Ueberzug aus dem Friedrich-Christian-Gang bei Schapbach nach Petersen mit 7.95% Pb, 68.60 PbO, 2.62 Cl, 16.25 P_2O_5; samt 3.28 CaO, 0.61 As_2O_5 (Spuren Cu und Fl) Summe 99.31. F. Sandberger (*Unterss. über Erzgänge, 1. Heft, Wiesbaden* **1882**; *Z. Kryst.* 7, (1883) 415). — Schalig-faseriger Pyromorphit aus Zähringen (Baden), fälschlich als *Eusynchit* bezeichnet, grüngelb, mit braunem $(Zn,Pb)_3(VO_4)_2$ überzogen und mit SiO_2 sowie $(Ca,Pb)_3Al_2O_6$ gemengt, ergab 76.39% PbO, 1.40 Cl, 11.24 P_2O_5 und mit 0.21 CaO, 1.93 Al_2O_3, 1.39 ZnO, 3.70 SiO_2, 3.05 V_2O_5 die Summe 99.31. C. Baerwald (*Z. Kryst.* 7, (1883) 172). — Andere Analysen bei C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* **1875**, II, 299; *1. Ergänz.* **1886**, 193; *2. Ergänz.* **1895**, 141).

In einigen Pyromorphiten ist $PbCl_2$ durch $CaCl_2$ vertreten, $Pb_3(PO_4)_2$ durch $Ca_3(PO_4)_2$, $Pb_3(AsO_4)_2$ [s. dieses] oder Bleivanadat. Die kalkhaltigen Erze kann man mit Fuchs (*N. Jahrb. Miner.* **1867**, 824; *J. B.* **1867**, 1001) als Gemische von Apatit und Pyromorphit betrachten. Die As enthaltenden schm. auf der Kohle vor dem Lötrohr unter Reduktion zu Blei. H. Rose. — Ein Mineral von Roure in der Umgegend von Pontgibaud (Dept. Puy-de-Dôme) tritt in braunen traubigen MM. auf und hat eine gewisse Aehnlichkeit mit Miesit [s. unter Pb, Ca, P]. Ein anderes aus der Brousse-Grube bildet auf Quarz oder Bleiglanz zu Bändern vereinigte grauliche Warzen und ist auf der Oberfläche durch kleine Prismen von hellbraunem Pyromorphit genarbt. Beide schm. vor dem Lötrohr zu dem für Pyromorphit charakteristischen weißlichen polyedrischen Korn. F. Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 44).

β) Mit 1 Mol. H_2O. — Man gießt in sd. $PbCl_2$-Lsg. einen Ueberschuß von sd. Na_2HPO_4-Lsg., kocht noch einige Zeit und wäscht mit sd. W. — Beim Glühen im Glasrohr entweichen etwas $PbCl_2$ und das H_2O. Krist. und erglüht nach dem Glühen vor dem Lötrohr beim Erkalten. — Unl. in W.; ll. in verd. HNO_3. Konz. HNO_3 verwandelt in wl. $Pb(NO_3)_2,Pb_3(PO_4)_2$. Heintz (*Pogg.* **73**, (1848) 119).

			Heintz.
10Pb	2070	75.85	75.17
2Cl	71	2.60	2.70
$3P_2O_5$	426	15.61	15.46
9O	144	5.28 } 5.94	6.67
H_2O	18	0.66	
$Pb_{10}Cl_2(PO_4)_6,H_2O$	2729	100.00	100.00

b) $PbCl_2,2Pb_3(PO_4)_2$. — Man gießt in $PbCl_2$-Lsg. eine zum Ausfällen des Pb ungenügende Menge Na_2HPO_4, kocht den Nd. mit W. aus und wäscht mit h. W. — Erhitzen färbt gelb unter Verflüchtigung von $PbCl_2$. Der Rest scheint in a, α) übergegangen zu sein und wird in der Hitze nicht mehr gelb. Kristallisiert und erglüht nach dem Glühen vor dem Lötrohr beim Erkalten. Heintz.

			Heintz.
7Pb	1449	76.26	75.34
2Cl	71	3.74	3.56
$2P_2O_5$	284	14.95	15.03
6O	96	5.05	6.07
$Pb_7Cl_2(PO_4)_4$	1900	100.00	100.00

c) $PbCl_2,2PbHPO_4$ [?]. — Dies ist die Zus. des kristallinischen Nd. nach b). — Bei 100° sehr langsam wasserfrei. [Keine Analyse.] Gerhardt (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 505).

D. *Bleibromidphosphat.* $PbBr_2,3Pb_3(PO_4)_2$. — *Bleibromapatit.* — Schm. von 12 T. $Pb_3(PO_4)_2$ mit 5 T. $PbBr_2$ sowie einem großen Ueberschuß von NaBr, und Waschen. — Gelblichweißes kristallinisches Pulver aus durchsichtigen hexagonalen Blättern oder sehr kurzen kleinen Prismen. Ll. in verd. HNO_3. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 13.12% $PbBr_2$, 86.88 $Pb_3(PO_4)_2$ (ber. 13.09, 86.91). A. Ditte (*Compt. rend.* 96, (1883) 846; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 521 [II]).

E. *Bleiphosphorjodid.* $3PbJ_2,PJ_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei etwa 45°. Bildungswärme $PJ_3,3PbJ_2 = +4.7$ WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) +27.6 WE. A. Mosnier (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 420).

β) *Mit 12 Mol.* H_2O. — Aus der mit PbJ_2 gesättigten sd. konz. Lsg. von PJ_3 in rauchender HJ. Bildungswärme +8 WE. — Gelbliche Nadeln. Gegen 45° wasserfrei. Lösungswärme +2.5 WE. — W. und A. zers. Mosnier.

		Mosnier.	
Pb	30.88	30.77	30.72
P	1.54	1.61	1.62
J	56.83	56.67	56.70
H_2O	10.74	10.75	10.76
$Pb_3PJ_9,12H_2O$	99.99	99.80	99.80

F. *Bleijodidphosphat.* $PbJ_2,Pb_3(PO_4)_2$. — *Jodbleiwagnerit.* — Bei Luftabschluß möglichst kurzes Schm. von überschüssigem NaJ mit einem Gemisch aus 2 T. $Pb_3(PO_4)_2$ und 1 T. PbJ_2; Auswaschen der erkalteten Schmelze. — Goldgelbe kleine Prismen, oft in Bündeln. — Gef. 37.62% PbJ_2, 62.38 $Pb_3(PO_4)_2$ [welcher Bestandteil aus der Differenz?] (ber. 36.21, 63.79). Ditte (II, 532).

Blei und Bor.

A. *Bleiborid* [?]. — B (amorph) löst sich nicht merklich in geschm. Blei. H. GIEBELHAUSEN (*Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 251).

B. *Bleiborate.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — PbO und B_2O_3 sind unterhalb etwa 620° im Schmelzfluß begrenzt mischbar. Schmelzen mit 0 bis 0.0725 Aeq. PbO auf 1 Aeq. B_2O_3 erstarren beim Abkühlen als Emulsionen. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 225). — 112 T. PbO und 24 B_2O_3 liefern beim Schm. ein gelbes sehr weiches Glas. Dieses isoliert vollständig; erweicht schon unter sd. Oel und läuft in H_2S durch B. von PbS stark an. Bei 48 T. B_2O_3 ist das Glas weniger gefärbt und härter, bei 72 T. fast farblos und so hart wie Flintglas, aber von viel stärkerem Brechungsvermögen. FARADAY (*Pogg.* **18**, (1830) 561). — Bestimmte chem. Verbb. sind nur $PbO,3B_2O_3$ und $Pb(BO_2)_2,H_2O$. H. V. THOMPSON (*Trans. Ceram. Soc.* **18**, (1918/19) 510; *J. Soc. Chem. Ind.* **39**, (1920) *A.* 230).

b) *Basisch.* b¹) $8PbO,3B_2O_3,8H_2O$. — Auswaschen von b²) mit h. Wasser. H. ROSE (*Pogg.* **87**, 470; *J. B.* **1852**, 315).

b²) $2PbO,B_2O_3,2H_2O$. — 1. Aus h. sehr verd. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Na_2B_4O_7$. ROSE. — 2. Auswaschen von b⁴) mit k. Wasser. ROSE.

b³) $9PbO,5B_2O_3,9H_2O$. — Aus k. sehr verd. Lsgg. von $Na_2B_4O_7$ und $Pb(NO_3)_2$. ROSE.

b⁴) $4PbO,3B_2O_3,5H_2O$. — 1. Aus gleichen Mol. $Na_2B_4O_7$ und $Pb(NO_3)_2$ in der Kälte. ROSE. K. Lsgg. liefern Ndd. von unbestimmter Zus. THOMPSON. — 2. Auswaschen von b⁵) mit h. Wasser. ROSE.

b⁵) $6PbO,5B_2O_3,6H_2O$. — Aus h. konz. Lsgg. von $Na_2B_4O_7$ und $Pb(NO_3)_2$. ROSE.

c) *Normal.* PbO,B_2O_3,H_2O. *Bleimetaborat.* $Pb(BO_2)_2,H_2O$. — 1. Fällen eines normalen Pb-Salzes mit $Na_2B_4O_7$-Lsg., 12- bis 14-stündiges Digerieren mit starkem NH_3 und Trocknen bei 100°. TH. J. HERAPATH (*Phil. Mag.* [3] **34**, 375; *J. B.* **1849**, 227; *Pharm. C.-B.* **1849**, 581). [S. a. d²).] — 2. Vermischen k. konz. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Na_2B_4O_7$ und Auswaschen des Niederschlags. H. ROSE. $Na_2B_4O_7$ muß im Ueberschuß sein. THOMPSON. — 3. Scheint sich auch zu bilden bei unvollständiger Fällung von basischem Bleiacetat durch $Na_2B_4O_7$-Lsg. oder durch eine Lsg. von $2PbO,3B_2O_3,4H_2O$ oder $PbO,2B_2O_3,4H_2O$ in Säure und Uebersättigen mit NH_3. HERAPATH. — Weißes Pulver. Bei 120° bis 150° beginnt H_2O-Abgabe; vollständig ohne Farbenänderung bei anhaltendem Erhitzen auf 230° bis 260°. Schm. vor dem Lötrohr zu einem farblosen Glase von D. 5.5984, das weicher als Flintglas ist. HERAPATH. Tropfengew. des geschm. beim Schmp.: 185 (W. bei 0° = 100). S. MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 410). Das geschm. hat die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes 1.405 (1.439), Brechungsindex 1.7800 (1.7800). H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 5; *J. B.* **1873**, 190). — Das zu Stücken gepreßte Pulver leitet el. bis etwa 340° fast gar nicht, vorzüglich, wenn es plastisch zu werden beginnt. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 720). — Unl. in W. und in A. Ll. in verd. HNO_3 und in sd. Essigsäure. Aus den Lsgg. durch viel überschüssiges NH_3 wieder fällbar. H_2SO_4, HCl, sd. KOH und NaOH zers. HERAPATH. L. in wasserfreiem Hydrazin (0.02 g in 1 ccm). Die schlecht elektrisch leitende Lsg. scheidet an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 819). — Von ZnO lösen sich in 100 g wasserfreiem Bleiborat bei 1000° 60 bis 70 g, bei 850° 50 bis 60. A. D.

Holdcroft (*Trans. Engl. Ceram. Soc.* **9**, 37; *Sprechsaal* **44**, 85; *C.-B.* **1911**, I, 1039). — [S. a. die Verwendung auf S. 161.]

			Herapath.
PbO	223	71.70	71.66
B_2O_3	70	22.51	21.83
H_2O	18	5.79	6.51
PbO,B_2O_3,H_2O	311	100.00	100.00

d) *Sauer. Bleipolyborate.* d[1]) $3PbO,4B_2O_3,xH_2O$. — Aus $Pb(NO_3)_2$ durch überschüssiges Na_4B_2O in der Kälte oder Hitze. Tünnermann (*Kastn. Arch.* **20**, (1830) 8). [S. unter d[2]).]

d[2]) $2PbO,3B_2O_3,4H_2O$. — Fällen von Bleisalzlsg. mit überschüssigem $Na_4B_2O_7$, Soubeiran (*J. Pharm.* **11**, (1826) 31), mit reichlich überschüssigem in der Siedhitze (Trocknen bei 100°), Herapath, mit $(NH_4)_2O,4B_2O_3$. In Lsg. bleibt B_2O_3 mit sehr wenig Blei. Soubeiran. Auf die zuerst erwähnten Weisen entsteht $Pb(BO_2)_2,H_2O$. Thompson. — Weißes Pulver. Verliert bei 180° bis 200° 2 Mol. H_2O. Schm. vor dem Lötrohr zu einem Glase von D. 5.2352, das fast ebenso hart wie Flintglas ist. Herapath.

			Herapath.
2PbO	446	61.25	62.31
$3B_2O_3$	210	28.85	28.29
$4H_2O$	72	9.90	9.40
$2PbO,3B_2O_3,4H_2O$	728	100.00	100.00

d[3]) $PbO,2B_2O_3,4H_2O$. — Kochen von PbO,B_2O_3,H_2O oder feuchtem $2PbO,3B_2O_3.4H_2O$ mit konz. Borsäurelsg. Trocknen bei 100°. — Leichtes amorphes Pulver. Verliert bei 200° bis 230° 3 Mol. H_2O. Schm. vor dem Lötrohr zu einem blasigen Glase, das etwas härter als Flintglas ist. Herapath.

			Herapath.
PbO	223	51.26	52.25
$2B_2O_3$	140	32.19	31.81
$4H_2O$	72	16.55	15.94
$PbO,2B_2O_3,4H_2O$	435	100.00	100.00

d[4]) $3PbO,8B_2O_3,xH_2O$. — Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch schwach sauer gemachte $Na_4B_2O_7$-Lsg. Tünnermann.

d[5]) $PbO,3B_2O_3$. — Ist sicher eine Verb. Thompson. — Zusammenschm. von B_2O_3 mit $PbCO_3$ und Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 35).

C. *Borbleifluoride. Bleifluorborate.* a) *Normal.* $2BFl_3,PbFl_2$. — Fischer u. Thiele geben keine Formel an. — Man fügt zu Fluorborsäure, Berzelius, die von H_2SO_4 und freier HFl durch etwas $PbCO_3$ befreit ist, F. Fischer u. K. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 304), so lange in kleinen Anteilen $PbCO_3$, bis ein Nd. entsteht, Berzelius, bis Kongorot nicht mehr gebläut wird, Fischer u. Thiele (304), dampft bis zur Sirupdicke ein und läßt abkühlen, Berzelius, oder verdunstet im Exsikkator über P_2O_5 oder kühlt die konz. Lsg. auf 0° ab. Fischer u. Thiele (305). — Lange Nadeln; durch langsames Verdunsten kurze vierseitige Säulen oder Tafeln. Berzelius. Läßt sich wegen der außergewöhnlichen Zerfließlichkeit nicht von der Mutterlauge befreien und trocknen. Fischer u. Thiele (305). Schmeckt süß zusammenziehend, hinterher säuerlich. Berzelius. W. löst teilweise zu einer sauer reagierenden Fl. unter Hinterlassung eines basischen Salzes. Fischer u. Thiele (305). Längeres Kochen mit W. oder A. zers. auf diese Art. Berzelius.

b) *Sauer*. — S. unter a). Ueber die Darst. in Lsg. und die Elektrolyse s. S. 125 u. 126.

c) *Basisch*. — 1. An der Bleianode bei Elektrolyse der fast neutralen Lsg. von $PbCO_3$ in Fluorborsäure. FISCHER u. THIELE (309). — 2. Kochen von a) mit W. oder Alkohol. BERZELIUS. A. in Mengen, die von der Menge freier Säure abhängig sind, fällt aus Lsgg. von b) basisches Salz, das organischen Stoff enthält und kein einheitlicher Körper zu sein scheint. FISCHER u. THIELE (305). — 3. Von anderer Zus. durch Erhitzen von a) mit PbO. — Leicht schmelzbar. BERZELIUS. Der weiße Nd. nach (1) ist stark hygroskopisch. FISCHER u. THIELE. W. nimmt ein basisches Pb-Salz auf. Seine Lsg. wird durch CO_2 zers. BERZELIUS.

D. *Bleichloridborat*. $PbCl_2,PbO,B_2O_3,H_2O$. — Einmal erhalten. — Man mischt sd. konz. Lsgg. von $Na_2B_4O_8$ und $PbCl_2$, wäscht mit lauwarmem W. und trocknet neben H_2SO_4. K. W. wirkt nicht, h. zers. langsam in die Bestandteile. — Nd. aus mkr. Nadeln. Verliert sein H_2O gegen 200°. Schm. bei schwacher Rotglut zu einer hell bernsteingelben Perle, die k. fast farblos und etwas opalisierend ist; bei Rotglut auf Kohle oder Platin ohne Dampf, wird nach und nach dunkler und dicker wie geschmolzener S und erstarrt beim Erkalten schnell zu einer strohgelben undurchsichtigen zerbrechlichen strahlig-kristallinischen M., die der Molybdänsäure sehr ähnelt. HERAPATH.

		HERAPATH.
Pb	70.28	72.45
Cl	12.05	13.17
B_2O_4	14.62	10.79
H_2O	3.05	3.59
$Pb_2Cl_2B_2O_4,H_2O$	100.00	100.00

Blei und Kohlenstoff.

I. Blei und Kohlenstoff allein. *Bleicarbid* (?). — 1. Pb löst 0.094 % C bei 1555°. O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 76). Pb verflüchtigt sich beim Glühen mit C; Bleicarbid sublimiert in schwarzen metallglänzenden Flitterchen. JOHN (*Berl. Jahrb.* 1820, 320). — 2. Durch Glühen des Bleitartrats oder -acetats bei Luftabschluß erhält man eine kohlige M., die sich an der Luft entzündet unter B. von PbO. PROUST. — 3. $Pb(CN)_2$ oder ein feines Gemenge von PbO und C gibt beim Glühen ein schwarzes Pulver, das erst beim Erhitzen an der Luft verbrennt, wobei sich Pb-Kügelchen ausscheiden. BERZELIUS.

II. Blei, Kohlenstoff und Wasserstoff. *Bleitri- und -tetraalkyle*. — Sind aus Pb^{II}-Verbb. darstellbar; z. B. $Pb(C_2H_5)_3$ aus Nb-Na und C_2H_5J, $Pb(CH_3)_4$ entsprechend oder aus $PbCl_2$ und $Zn(CH_3)_2$. — Auf diese Verbb. kann hier nicht näher eingegangen werden. — Dasselbe gilt von den *Trialkylbleichloriden*, von denen z. B. $Pb(C_2H_5)_3Cl$ durch Kochen der Lsg. von Mg in abs. äther. Aethyljodid mit festem $PbCl_2$, P. PFEIFFER u. P. TRUSKIER (*Ber.* **37**, (1904) 1125), entsteht. Aehnlich bildet sich aus Benzolbromid das *Tetraphenylblei* $Pb(C_6H_5)_4$. Aus ihm und sd. HNO_3 ist *Diphenylbleinitrat* $Pb(C_6H_5)_2(NO_3)_2$, aus der Lsg. von $Pb(C_6H_5)_4$ in CS_2 durch Cl das *Diphenylbleichlorid* $Pb(C_6H_5)_2Cl_2$, durch Br in CS_2-Lsg. *Diphenylbleibromid* $Pb(C_6H_5)_2Br_2$, POLIS (*Ber.* 20, (1887) 721, 3332), darstellbar. Diese Verbb. liefern *Additionsverbb.* mit NH_3, z. B. $Pb(C_6H_5)_2Cl_2,2NH_3$ bzw. $[(C_6H_5)_2PbCl_2(NH_3)_2]$, und mit Pyridin, wie $[(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2(C_5H_5N)_2]$ allein oder noch mit 2 Mol. Py., entsprechend das Chlorid und Bromid. P. DISSELKAMP (*Beiträge zur Kenntnis der Molekülverbb. der organ. Zinn- u. Bleihalogenide, Dissert., Zürich [Borna-Leipzig]* **1908**, 53).

III. Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Bleicarbonate*. A[1]. *Allgemeines über Kristalloide*. — Die basischen und das normale können als Abkömmlinge der hypothetischen Orthokohlensäure $C(OH)_4$ betrachtet werden. L. FALK (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 567). [Vgl. dazu J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 737, 833).] Das trifft für Blei-

weiß [s. dieses] nach seinem Verhalten gegen $MgCl_2$-Lsg. nicht zu. H. Hof (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 784).

1. In der *Natur* findet sich das basische Carbonat $2PbO,Pb(OH)_2,PbCO_3$ als *Plumbonakrit*, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ als *Hydrocerussit*, das normale $PbCO_3$ als *Cerussit*. Dieses bildet Doppelverbb. mit $PbSO_4$ als *Leadhillit*, mit $PbCl_2$ als *Phosgenit*, Gemenge mit $CaCO_3$ als *Plumbocalcit*. Von den techn. dargestellten Farben wird dem *Bleiweiß* gewöhnlich die Formel $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ gegeben; russisches oder hebräisches besteht nach Falk (567) der Hauptmenge nach aus $PbO,2Pb(OH)_2,5PbCO_3$. Auch $PbCO_3$ wird als Bleiweiß (Niederschlagsbleiweiß) bezeichnet. — 2. Fällen von Bleilsgg. mit Alkalicarbonat liefert in der Kälte normales, in der Hitze basisches Bleicarbonat. Lefort (*J. Pharm. Chim.* [3] **15**, (1849) 26). [S. a. S. 144, 164, 168, sowie unter A², a) und e, β). Enthält (gegenüber 0.1 Aeq. PbO) die fällende Na_2CO_3-Lsg. 0.02 Aeq./l CO_2, so bildet sich bei längerm Stehen in gewöhnlicher Temp. $3PbO,H_2O$; bei 0.09 bis 0.12 CO_2 die Verb. $5PbO,3CO_2$; bei 0.15 die Verb. $3PbO,2CO_2$; bei 0.2 CO_2 das normale $PbCO_3$. Bei den dazwischen liegenden CO_2-Konzz. sind die Bodenkörper Gemenge. D. Strömholm (*Ark. Kem. Min.* **2**, (1906) Nr. 16, 6 [II]). Gleiche Mol. $Pb(NO_3)_2$ (gel. in 10 T. k. W.) und Na_2CO_3 liefern einen Nd. von $7PbO,6CO_2,2H_2O$, der bei 100° bis 150° H_2O abgibt und CO_2 aufnimmt, sodaß seine Zus. sehr nahe $PbCO_3$ wird. Sd. oder verdünntere k. Lsgg. geben $4PbO,3CO_2,H_2O$, das sich bei 150° in $5PbO,4CO_2,H_2O$ verwandelt. Das dabei aufgenommene CO_2 geht bei 200° wieder fort. H. Rose (*Pogg.* **84**, (1851) 59; *J. prakt. Chem.* **54**, (1854) 24). Vermutlich bilden sich Gemische verschiedener Verbb., deren prozentische Zus. bisweilen zufällig auf eine Formel stimmen kann. M. Pleissner (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **26**, (1907) 414). In sd. Lsgg. entsteht, wenn wenig Na_2CO_3 zu einem großen Ueberschuß von $Pb(NO_3)_2$ gesetzt wird, ein Nd. mit 11.23% PbO, 87.69 $PbCO_3$, 1.10 H_2O; bei Zusatz von so viel Na_2CO_3, daß die $Pb(NO_3)_2$-Lsg. gerade alkal. ist, ein Nd. mit 5.15 PbO, 94.33 $PbCO_3$, 0.59 H_2O; bei Zufügen von überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ zu Na_2CO_3 ein Nd. mit 0.69 PbO, 99.12 $PbCO_3$, 0.29 H_2O. Phillips (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, (1852) 165). Reibt man 100 g $Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$ oder $Pb(NO_3)_2$ mit 100 g $Na_2CO_3,10H_2O$ zusammen und wäscht mit W., so bleibt ein dichtes schwach basisches Bleicarbonat zurück, dessen Zus. zwischen der von $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ und $PbCO_3$ liegt. K. Feist (*Arch. Pharm.* **247**, (1909) 439). — 3. CO_2 fällt aus konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. kristallinisches $PbCO_3$ [s. a. dieses]; aus hinreichend verd., aus der die durch Hydrolyse gebildete Essigsäure fort gekocht ist, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Aus 2 n.-Lsg. scheidet sich nahe dem Sdp. ein wechselndes Gemenge von normalem und basischem Carbonat ab. A. Altmann (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 225). Im Gärkeller einer Brauerei bildete sich auf Pb, das mit Al in Berührung war, ein Bleicarbonat neben Bleiacetat, wohl aus diesem. C. Reichard (*Pharm. C.-H.* **52**, (1911) 1395). — 4. $PbCO_3$ wird durch K_2CO_3-Lsg. in basisches Carbonat, dieses durch $KHCO_3$-Lsg. in $PbCO_3$ übergeführt. Beide bestehen also bei bestimmtem Mischungsverhältnis von K_2CO_3 und $KHCO_3$ nebeneinander. Dieses Gleichgew. verschiebt sich mit steigender Gesamtalkali-Konz. nach höherem K_2CO_3-Gehalt, mit steigender Temp. nach höherem $KHCO_3$-Gehalt. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ verhalten sich ebenso, solange die gesamte Na-Konz. 0.07 n. nicht übersteigt. Bei höherem Na-Gehalt bildet sich dagegen unter bestimmten Bedingungen $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ das mit steigendem Na-Gehalt immer beständiger wird. Fr. Auerbach u. H. Pick (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **45**, (1913) 113; *Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 827). — Durch Na_2CO_3 aus $Pb(NO_3)_2$ [in der Kälte oder Hitze?] erhaltene mkr. Kristalle sind vorwiegend sternförmig; aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ erhaltene bilden ein unregelmäßiges Netzwerk. J. Scott (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 327).

A². *Basisch.* a) *Allgemeines und unbestimmte Verbindungen.* — S. a. unter A¹. — Die allgemeine Formel ist $mPbO,nPb(OH)_2,pPbCO_3$. Falk (567). Die Verbb. mit gerader Anzahl von CO_2-Mol. (z. B. $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ und sein Polymeres) entstehen nur bei höherer Temp. durch Spaltung höher basischer Carbonate oder durch Hydrolyse und sind Hauptbestandteil des Kammerbleiweißes. Die mit ungerader Anzahl von CO_2-Mol. ($PbO,PbCO_3$

und die von dieser hypothetischen Verb. durch Addition von 1 und 2 Mol. $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ abgeleiteten Verbb. $PbO,Pb(OH)_2,3PbCO_3$ und $PbO,2Pb(OH)_2,5PbCO_3$) sind nur in der Kälte oder in mäßiger Wärme beständig. Die letztere Verb. bildet den Hauptbestandteil des holländischen und russischen Bleiweißes. FALK (938). — 1. Aus Pb und CO_2-haltigem W. oder H_2O-haltiger Luft. Siehe S. 96, 97, 203 unter C, b) (VON BONSDORFF) und unter c). — 2. PbO zieht an der Luft langsam CO_2 an. [Alte Angabe.] Geht man von PbO (oder Pb + O) aus, so bildet sich umso mehr $PbO,2Pb(OH)_2,5PbCO_3$ (d. h. das Bleiweiß wird umso besser), je geringer der Teildruck des CO_2 im vorhandenen Raum ist, je langsamer also das Verf. verläuft. FALK (567). — 3. Aus Pb-Lsgg. und Alkalicarbonat, namentlich in der Hitze. In dieser streben alle, selbst die unl., Pb-Verbb. in das stabile $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ [S. 434] überzugehen, wenn die Ionen $[NaCO_3]'$, $[CO_3]''$ und $[OH]'$ auftreten können. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 92). — 4. Durch Schütteln von $PbCO_3$ mit wechselnden Mengen $Pb_3O_2(OH)_2$ und mit W. bei 18° bildet sich nur $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. PLEISSNER (418). Bei der Darst. aus $PbCO_3$ und PbO [in Ggw. von W.] ist ein Katalysator, wie $Pb(C_2H_3O_2)_2$, nötig [s. a. f)], zum Unterschied von der B. der basischen Sulfate und Chromate. FALK (568). — 5. Aus der Lsg. von $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ (aus 4%ig. Essigsäure) bildet CO_2 (mäßig oder stark konz.), in das die umlaufende Lsg. wiederholt gespritzt wird, bei langsamer Einw. kolloides $Pb(OH)_2,PbCO_3$ (mit 8.6% CO_2 oder wenig mehr), bei schnellerer ein mehr CO_2 (9 bis 10%), aber weniger als $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ enthaltendes Prod. Bei weiterer Einw. wird in ständig steigendem Maße CO_2 gebunden, bis $PbCO_3$ (etwa 16.6% CO_2) entstanden ist. Dann fällt kein neuer Nd. mehr, und der alte ändert seine Zus. nicht weiter. Die Rk. der Lsg. ändert sich ununterbrochen von stark alkal. bis schwach sauer. Geht sie durch den Neutralpunkt, so steigt die scheinbare D. des Nd. plötzlich und scharf, während sie nachher, wie vorher, wieder allmählich wächst. Jene Erscheinung ist aber nicht mit einer bestimmten Zus. des Nd. verbunden (gef. 11.0 bis 13.5% CO_2), sondern auf Koagulation zurückzuführen. Sämtliche Prodd. enthalten kein freies $Pb(OH)_2$, weil sie nicht merklich l. in wss. Rohrzucker sind. Zwischenverbb., wie $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ und $Pb(OH)_2,3PbCO_3$, entstehen nicht. Dies folgt auch daraus, daß die Menge Leinöl, die zur Herst. einer Paste erforderlich ist, mit der Zunahme des CO_2 oder der Abnahme der Mol.-Vol. von $Pb(OH)_2,PbCO_3$ zu $PbCO_3$ von 12 auf 7% fällt, während die Zwischenverbb. nach ihrem Mol.-Vol. 19 und 26% Oel verlangen würden. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 202). — 6. Aus $PbCO_3$ und basischer Bleiacetatlsg. entsteht in der Kälte $PbO,Pb(OH)_2,3PbCO_3$, wenn die Lsg., dagegen $PbO,2Pb(OH)_2,5PbCO_3$, wenn $PbCO_3$ im Ueberschuß ist; in der Hitze $Pb(OH)_2,2PbCO_3$. FALK (937). [S. a. die betr. Verbb.] — Carbonate, die mehr PbO als $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ enthalten, gehen bei der Einw. von W. infolge Aufnahme von CO_2 in jene Verb. über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 737 [I]. Dies trifft für $PbO,2Pb(OH)_2,5PbCO_3$ nicht zu. FALK (737). — Ggw. von freiem PbO läßt sich durch Trübung 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. (Pfund'sche Rk.). einfacher und zuverlässiger durch Rötung von Phenolphthalein (Verreiben mit etwas W.) nachweisen. SACHER (I, 1262). — Einw. der Wärme siehe unter $PbCO_3$.

b) $4PbO,CO_2,H_2O$. *Bzw.* $2PbO,Pb(OH)_2,PbCO_3$. — Natürlich als *Plumbonakrit*. — Kristalle vielleicht hexagonal. — Gef. 92.85% PbO, 4.76 CO_2, 2.01 H_2O, 0.76 Unl. (ber. 93.50, 4.61, 1.89). M. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 8, (1889) 200; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 38, (1889) 250). — Hierher gehört auch vielleicht der als „Bleihydrocarbonat" angesehene *Hydrocerussit*, den NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 3, (1877) 381) als weißen Ueberzug auf Blei von Långban fand.

c) $2PbO,CO_2H_2O$ (?). *Bzw.* $Pb(OH)_2,PbCO_3$ [?]. *½ basisches kohlensaures Bleioxyd.* — S. Analysen von STALMANN. — 1. Bei längerm Stehen des mit W. bedeckten Pb an der freien Luft. DELAVILLE (*Gehl.* [2] 2, (1806) 682); BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 54, (1833) 146); YORKE (*Phil. Mag.* [3] 5, (1834) 82);

von Bonsdorff (*Pogg.* **40,** (1837) 207). [S. a. S. 96 unter e), 203 unter C, b).] Läßt man Pb an feuchter Luft anlaufen, schabt eine Stelle blank und übergießt es mit einer 15 cm hohen Schicht W., so setzt sich das Salz an der blanken Stelle als eine aus Kristallschuppen bestehende Vegetation ab. von Bonsdorff. Pb bedeckt sich unter 0.3 %ig. KOH mit einer Rinde von Carbonat [basisch]. A. Vogel. Schütteln von gekörntem Pb mit W. an der Luft, Gannal; Versepuy (*Compt. rend.* **16,** (1843) 1327); mit K_2CO_3-Lsg. unter gelegentlichem Abschlämmen. Prechtl (*J. prakt. Chem.* **2,** (1834) 164). [Für Bleiweiß gehalten; s. a. bei diesem.] Dest. W., das auf Pb nicht wirkt, greift es [vgl. S. 105] nach Zusatz von 0.0015 bis 0.0001 % $(NH_4)_2O$ unter B. von verschiedenen weißen oder hellgelben, leichten, schuppig-kristallinischen, W.-haltigen Carbonaten an; ein mäßiger Ueberschuß, wie 0.0031 % $(NH_4)_2O$, hebt diese Eigenschaft wieder auf. Auch ein Zusatz von 0.006 HNO_3 [vgl. S. 104] und weniger machen das W. wirksam, jeder Ueberschuß darüber wieder unwirksam. Das bei der Dest. zuerst übergehende W. ist sehr wirksam. Stalmann (*Dingl.* **180,** (1866) 366). — 2. Mit W. bedecktes PbO bleibt längere Zeit an der Luft stehen. Es schwillt auf und zerfällt zu Flocken. von Bonsdorff. — 3. Aus $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ zunächst bei langsamer Einw. von CO_2. [Näheres s. unter a), S. 431], Euston, wahrscheinlich vor g[4]) [S. 437]. Klein. — Nimmt an der Luft CO_2 auf. L. in W. spurenweise. Yorke. Deckt nicht so gut wie Bleiweiß. von Bonsdorff.

			von Bonsdorff.	Yorke.
2PbO	446	87.80	86.51	89.00
CO_2	44	9.66	9.93	7.66
H_2O	18	3.54	3.55	2.83
$2PbO,CO_2,H_2O$	508	100.00	99.99	99.49

Von sehr wechselnder Zus. In 3 Proben gef. 87.96, 75.08, 86.45 % PbO; 4.61, 20.32, 8.41 CO_2; 7.43, 4.60, 5.14 H_2O. Stalmann.

d) $7PbO,4CO_2,2H_2O$. *Bzw.* $PbO,2Pb(OH)_2,4PbCO_3$. — 1. Zu frisch gefälltem Bleihydroxyd wird [vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269] allmählich unter Schütteln verd. [0.05 n.?] Na_2CO_3-Lsg. gefügt, bis die Lsg. nur noch wenig Pb und CO_2 enthält. — 2. Man fügt mehr Na_2CO_3-Lsg., als nach (1) ermittelt wurde, auf einmal zu. — Weißes Pulver. D. Strömholm (*Z. anorg. Chem.* **38,** (1904) 446 [I]).

		Strömholm.		
		nach (1)		(2)
PbO	88.04	87.88	87.82	87.62
CO_2	9.93	10.05		10.25
H_2O	2.03	2.04		2.13
$7PbO,4CO_2,2H_2O$	100.00	99.94		100.00

e) $5PbO,3CO_2.xH_2O$. α) *Mit 1 Mol.* H_2O. *Bzw.* $PbO,Pb(OH)_2,3PbCO_3$.(?) — Man schüttelt mit dazwischen liegendem längeren Stehen (12 Stdn.) 100 g $PbCO_3$ in Pastenform mit 1 l Lsg. von $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. bis die Basizität der Lsg. einen Mindestwert erreicht hat, filtriert, wäscht und trocknet bei 60° bis 70°. Dabei wird CO_2 aufgenommen. — CO_2 wird an der Luft leicht aufgenommen. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (10 %ig.) führt beim Kochen am Rückflußkühler und in der Druckflasche in g) über. (Unterschied von f).) Falk (I, 937).

		Falk.	
PbO	88.13	87.25	87.42 [?]
CO_2	10.43	10.53	10.54
H_2O	1.42	2.03	2.00
$5PbO,3CO_2,H_2O$	99.98	99.81	99.96

Die Abweichungen der gef. von den ber. Zahlen erklären sich durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft beim Waschen und Trocknen. Bei der B. werden auf 3 Mol. $PbCO_3$ genau 2 Mol. PbO aufgenommen. Falk (I, 937).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* *Bzw.* $2Pb(OH)_2,3PbCO_3$. — Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ und Na_2CO_3. S. unter α). — Gef. in 1.3060 g 1.1351 g PbO, 0.1372 CO_2, 0.0371 H_2O [oder 86.91, 10.51, 2.84 %], also PbO : CO_2 = 1.64 : 1. STRÖMHOLM (II, 6).

f) $8PbO,5CO_2,2H_2O$. *Bzw.* $PbO,2Pb(OH)_2,5PbCO_3$ (?). — Kann als Verb. von 2 Mol. $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ mit der hypothetischen Verb. $PbO,PbCO_3$ aufgefaßt werden. FALK (937). Ist ein Gemenge von $PbCO_3$ oder g) mit PbO. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1263 [I]). — 1. Man digeriert eine Paste (mit höchstens 25 % W.) von $PbCO_3$ mit der äq. Menge PbO bei Ggw. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (nicht mehr als 1.5 % des $PbCO_3$) als Katalysator in der Kälte. In der Wärme entsteht g). Zur techn. Darst. verrührt man z. B. 100 kg $PbCO_3$-Paste, die 19 % W. und 1 % (oder weniger) $Pb(C_2H_2O_2)_2$ enthält [vgl. FALK (I, 833)], in der Kälte mit 40.5 kg PbO. Das H_2O wird begierig aufgenommen. Die M. wird steif und muß durch ständiges Zufügen von W. knetfähig erhalten werden. In 3 bis 4 Stdn. lassen sich 1000 kg Bleiweiß erzeugen. L. FALK (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 568 [I]; *D. R.-P.* 241005, 23. 6. 1909). Soll die Ausbeute quantitativ sein, so kann bei den angegebenen Mengenverhältnissen [s. aber dazu FALK (I, 833)] die Verb. nicht entstehen. SACHER (I, 832). Die Farbe wird erst nach langen Durcharbeiten völlig oder nahezu weiß. CO_2 der Luft muß zutreten. Das $PbCO_3$ bleibt im wesentlichen ungeändert, oder es bildet sich g) allein oder im Gemenge mit $PbCO_3$. SACHER (I, 1262). Das Gemenge f) entsteht bei Verw. nicht zu kleiner Mengen, wenn bei möglichst niedriger Temp. (z. B. aus g) bei Luftabschluß) dargestelltes PbO allmählich zu möglichst fein verteiltem (z. B. frisch gefälltem) $PbCO_3$ gesetzt wird. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 326 [II]). Bei Verw. von 100 bis 1000 g $PbCO_3$ entsteht in wenigen Stunden Bleiweiß von höherer Deckkraft als nach dem Kammerverf. M. KERSTMANN (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1322). Aus g) durch Verrühren mit PbO und wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ nicht zu erhalten. FALK (I, 568). — 2. Die Verb. bildet den Hauptbestandteil des nach dem *hebräischen Verf.* aus PbO bei Ggw. von etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$ dargestellten *russischen Bleiweißes*, FALK (I, 567), auch des holländischen [S. 431, 438]. FALK (I, 938). In Jarosslaw mischt man gesiebte 20 bis 40 % Pb enthaltende Glätte mit 4 bis 5 % Bleizucker, befeuchtet mit sehr wenig W., läßt im gestampften Haufen über Nacht stehen [wobei die Temp. zunächst von selbst auf 50° steigt, um später wieder zu fallen, FALK (I, 567)], bringt die zerschnittene M. auf mit Leinwand bespannte Rahmen, läßt 3 Tage bei etwa 40° langsam verd. CO_2 wirken, entfernt die M. von den Rahmen, wiederholt die Behandlung von dem Befeuchten und Häufeln an ununterbrochen 3 bis 5 Monate, wobei die Menge des W. ganz allmählich auf die achtfache gebracht wird, bis beim Zerreiben zwischen den Fingern PbO nicht mehr wahrnehmbar ist, knetet schließlich mit W. zu einem gleichförmigen Brei durch, formt zu Hütchen oder gießt in Platten und trocknet. Das Prod. enthält 10.8 bis 11 % CO_2. FALK (I, 557). Das Verf. ist dasselbe wie das von BENSON verbesserte von BUTTON u. DYER, SACHER (I, 737); nicht. FALK (I, 737). [Vgl. g[4], β[3]); H. TOMANN (*Farbenztg.* 1903/4, 279).] — 3. Aus dünnen Bleifäden, die mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. befeuchtet sind, nach (2) in besondern Kammern unter beschleunigter Zufuhr von CO_2. Das Bleiweiß ist nicht so hochwertig wie das nach (2). FALK (I, 557). — 4. Aus $PbCO_3$ bei Ggw. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch gekörntes oder fein verteiltes Pb unter Luftzutritt. L. FALK (*D. R.-P.* 265910, 19. 3. 1912). — Das russische Bleiweiß nach (2) hat große Deckkraft bei einem grauen bis gelblichen Ton. Die Anstriche werden aber nach einiger Zeit von selbst weiß. FALK (I, 557). — Nur bei niedriger Temp. beständig; zerfällt [in Pastenform] bei höherer in PbO und g). Von letzterer Verb. entsteht ein Teil aus zunächst gebildetem $PbCO_3$ und H_2O. FALK (I, 567). W. führt durch Hydrolyse nicht in g) über. FALK (I, 737). CO_2 der Luft und Feuchtigkeit verwandeln in g). SACHER (II, 326). $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (10 %ig.) zers. das getrocknete beim Kochen am Rückflußkühler und in der Druckflasche in 6 Stdn. nicht, führt das eben entstandene (in Pastenform) in g) über. FALK (I, 937). [Vgl. dazu SACHER (I, 1263).]

		FALK.		KENTMANN.
		nach (1)	(2)	(1)
PbO	87.45	87.35	87.4 bis 87	86.9 bis 87.2
CO_2	10.78	10.80	10.8 bis 11	10.82 bis 11.03
H_2O	1.76	1.85	1.8 bis 2	1.8 bis 2.23
$8PbO,5CO_2,H_2O$	99.99	100.00		

(1) Im Laboratorium dargestellt. Das Prod. enthält kein freies PbO (reagiert nicht auf 1%ige $HgCl_2$-Lsg.). [H_2O wohl aus der Differenz. P.] FALK (I, 568). — (2) Russisches Bleiweiß (techn.). FALK (I, 567). — Technisch. KENTMANN.

g) $3PbO,2CO_2,H_2O$. *Bzw.* $Pb(OH)_2,2PbCO_3 = Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. *⅓ basisches Bleicarbonat.* g[1]) *Allgemeines.* — Ist eine Adsorptionsverb. [Näheres unter g[4], α), S. 437], E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 382); nach der Löslichkeit von $PbCO_3$ in 20%ig. wss. $NaC_2H_3O_2$ keine feste Lsg., sondern eine gut definierte Verb. L. F. HAWLEY (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 654). Sie ist beständig und entsteht stets [vgl. A[1], S. 430, und g[3], β), S. 435] bei Ggw. der Ionen $[NaCO_3]'$, $[CO_3]''$ und $[OH]'$. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* **34**, (1904) I, 92). Das krist. (s. ALTMANN und SALVADORI [Darst. (1) und (2) unter g[3], β)]) ist wohl als Polymeres $2Pb(OH)_2,4PbCO_3$ aufzufassen. L. FALK (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 567, 937). — In der Natur als *Hydrocerussit*; auch als Neubildung beobachtet auf Kalkspat [Darst. (4) unter g[3], α)] und beim Zerfressen von Bleidächern, die auf Eichenholz lagern, J. S. S. BRAME, sowie F. SOUTHERDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 39, 85; *C.-B.* **1919**, II, 499, 919); im Laboratorium dargestellt; in der Technik als *Bleiweiß* [nach der gewöhnlichen Annahme; s. aber auch f)] erzeugt. — Aus der Verb. bestehen zum größten Teil zahlreiche Sorten Bleiweiß und die kristallinischen Ueberzüge, die sich auf Pb in lufthaltigem W. bilden. BOURGEOIS (223, 224).

g[2]) *Hydrocerussit.* — In sehr kleinen Schuppen, die vielleicht $2PbO,CO_2,H_2O$ sind, auf gediegenem Pb von Långban (Schweden). A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **3**, (1877) 376; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 307). Schöner und in größern Mengen neben andern Pb-Mineralien in Wanlockhead, Schottland. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **8**, (1885) 35). Dieselben Kristalle vereinzelt in den Bleischlacken von Laurion [S. 345], selten mit Cerussit in den Silikatschlacken, häufiger in kleinen Nestern in den PbO-Nieren. LACROIX u. DE SCHULTEN (81, 89). — Farblose oder weiße perlmutterglänzende viereckige Blättchen mit vollkommener Spaltbarkeit, NORDENSKIÖLD; dünne hexagonale Schuppen mit schwacher negativer Doppelbrechung, optisch einachsig. LACROIX; E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér* **4**, (1881) 87). Hexagonal; 1 : 1.4187. c{0001} mit den Randflächen {10$\bar{1}$1} und {10$\bar{1}$2}. (10$\bar{1}$1) : (0001) = 58° 36′; (10$\bar{1}$2) : (0001) = 39° 19′. G. FLINK (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 198). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 216).

g[3]) *Im Laboratorium dargestelltes.* α) *Künstlicher Hydrocerussit.* — 1. Aus amorphem $PbCO_3$ in $(NH_4)NO_3$-Lsg. neben krist. $PbCO_3$ [S. 456]. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1089). — 2. Aus basischem Bleiacetat durch $(NH_4)_2CO_3$. Man fügt zur sd. Lsg. von 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mindestens ½ Mol. PbO, zur erkalteten Lsg. 1 Mol. Harnstoff, erhitzt das Filtrat einige Stdn. auf 130° im geschlossenen Rohr, wäscht die perlmutterglänzenden Blättchen mit W. und trocknet. Ein Ueberschuß an PbO schadet nicht; bei zu geringen Mengen entsteht als Nebenprod. $PbCO_3$. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 222; *Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 83; vgl. **47**, (1887) 82). — 3. Aus sd. Lsg. von basischem Bleiacetat durch CO_2 neben $PbCO_3$. K. Lsgg. liefern kristallographisch nicht bestimmbare kugelige MM. BOURGEOIS (224). — 4. Aus verd. $Pb(ONa)_2$-Lsg. durch CO_2. Aehnlich hat schon A. C. BECQUEREL Schuppen von „Bleihydrocarbonat" auf einem mit basischen Kupfernitrat bedeckten Stück Kalkstein erhalten, das 20 Jahre in einer dem CO_2 der Luft ausgesetzten $Pb(ONa)_2$-Lsg. lag. BOURGEOIS (224). — 5. Aus $PbMoO_4$ (feinstem Wulfenitpulver, 1 g) durch sechstägige Behandlung mit 2n. Na_2CO_3 auf dem Wasserbad. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **53**, (1914) 166). — 6. Aus der Lsg. von $2PbO,5MoO_3$ in Na_2CO_3 beim Stehen an der Luft. DITTLER (170).

Nach (1) bis (4) perlmutterglänzende hexagonale Tafeln (optisch wie das natürliche), dem Tridymit ähnlich; nach (3) oft sternförmig vereinigt. D^{15}. 6.14. BOURGEOIS. Nach (2) hexagonale Plättchen von c{0001}. FLINK. So auch mkr. nach (5). DITTLER. — Geht bei 400° unter Bewahrung der Kristallform in PbO über, das durch etwas Pb_3O_4 rosa gefärbt ist, bei be-

ginnender Rotglut in reines PbO (nach dem Erkalten schwefelgelb). L. in HNO_3 und Essigsäure. BOURGEOIS. — $5(NH_4)_2O,12MoO_3$ (etwas NaOH enthaltende 6%ige Lsg.) verwandelt in $PbMoO_4$ [s. dieses]. DITTLER (167). Ein gelber Ueberzug bildet sich schon nach kurzem Stehen. DITTLER (169).

		nach	BOURGEOIS. (2)		DITTLER. (5)
PbO	86.3	86.7	86.5	86.2	86.6
CO_2	11.3	11.5	11.3		14.3
H_2O	2.3	2.8	2.5		
$3PbO,2CO_2,H_2O$	99.9	101.0	100.3		100.9

Im lufttrocknen weißlichgrauen Pulver (14.3% = Glühverlust). DITTLER (167).

β) *Andere Präparate.* — S. a. S. 430 u. 431. — 1. Aus der Lsg. von basischem Bleiacetat beim Einleiten von CO_2 quantitativ. [Alte Angabe.] Man kocht 0.2 n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. eine Zeit zum Verdampfen der durch Hydrolyse gebildeten Essigsäure, leitet [unter weiterm Kochen am Rückflußkühler?] reines und trockenes CO_2 ein, filtriert schnell, wäscht sorgfältig und trocknet bei 100° in der Leere. Ohne vorheriges Kochen sowie unter 100° entsteht $PbCO_3$ [S. 455], ebenso aus 2 n.-Lsg. bei 100°, nach vorherigem Kochen im Gemenge mit g^3, β). ALTMANN (226). Auch der durch sehr wenig überschüssiges Na_2CO_3 fallende Nd. enthält die Verb. HOCHSTETTER (*J. prakt. Chem.* 26, (1842) 338). — 2. Aus $PbCO_3$ und W. beim Kochen am Rückflußkühler. Langsamer auch schon bei 70°. Das W. nimmt schwach alkal. Rk. an. SALVADORI (88). Man kocht die Aufschwemmung von $PbCO_3$ in W. über freier Flamme 10 Stdn. unter Durchleiten eines kräftigen CO_2-freien Luftstroms. Trocknen im Vakuumexsikkator über H_2SO_4. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 413). — 3. Erwärmen von $PbCO_3$ (4 g) mit KOH (4 Tropfen 30%ig.). Trocknen über H_2SO_4 in der Leere. PLEISSNER (413). — 4. Kochen von $PbCO_3$ mit Na_2SO_4- oder NaCl-Lsg. (0.1 bis 0.01 n.). SALVADORI (88). — 5. Aus $Pb(OH)_2$-Lsg. durch CO_2. Man läßt die durch Einw. von O-haltigem W. auf Pb erhaltene Lsg. unter Luftzutritt stehen. Trocknen über H_2SO_4 in der Leere. PLEISSNER (414). — 6. Man schüttelt in fein zerriebenem und geschlämmtem Zustande a) 3 g $Pb_3O_2(OH)_2$ und 2.57 g $PbCO_3$ (1/3 : 1 Mol.) mit 3 l W., b) 3 g und 1.165 g (1 : 1 Mol.) mit 4.5 l W. 20 Stdn. bei 18°, nach 24 stündigem Absetzen der Bodenkörper weiter mit a) 3, b) 4.4 l W., bis der Pb-Gehalt und das Leitvermögen der Lsg. sehr klein und ihre Basizität Null wird, und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. PLEISSNER (416, 417). — 7. Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und Na_2CO_3 bei 0.15 Aeq./l CO_2. STRÖMHOLM (II, 6). [Vgl. unter A.[1], S. 430.] Aus mäßig verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch überschüssiges Na_2CO_3 mit etwas Na verunreinigt. H. ROSE (*Pogg.* 84, (1851) 59). Aus stark alkal. $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. fällt kein basisches Bleicarbonat. C. A. STEVENS (*D. R.-P.* 68145, 23. 9. 1891). — 8. Aus PbS beim Verwittern an der Luft. DITTLER. [S. unter C, a) auf S. 203.] — 9. Aus $PbSO_4$ oder $PbCl_2$ durch Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. SALVADORI (89). [S. dazu S. 304.] Man schüttelt 10 g $PbSO_4$ mit 2.5 l 0.1 n. Na_2CO_3-Lsg. (26 g Na_2CO_3 in 5 l W.) 2 Stdn. kräftig, läßt absitzen, dekantiert oder saugt ab, zerreibt die gröberen Teile, schüttelt wieder mit 2.5 l frischer Na_2CO_3-Lsg., filtriert, wäscht und trocknet bei 110°. Bei mehr $PbSO_4$ entsteht auch $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ [s. dieses] und zuletzt $PbCO_3$ [S. 454]. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 117, 150; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 829). — 10. Aus $Pb_3O_2(OH)_2$, $PbCO_3$ und Na_2CO_3 sowie aus $PbCO_3$, PbO und katalysatorisch wirkendem $Pb(C_2H_3O_2)_2$. [Näheres unter (5) von g^4, $β^4$), S. 444.] FALK; SACHER.

Nach (1) mkr. durchsichtige, meist unregelmäßige Blättchen. [Im Original wohl Druckfehler.] ALTMANN. Nach (5) und (6) perlmutterglänzende

feine biegsame Nadeln, nach dem Trocknen grauweißes Pulver. Pleissner (414, 418). Wird krist. und amorph [s. a. unter g[4])] erhalten. Letzteres läßt sich durch tagelanges Kochen mit W. nicht in ersteres überführen. Falk (938). — Die Löslichkeit bei 18° ist wohl kleiner als 0.05 mg/l (kleiner als 0.04 mg Pb oder 0.0002 Millimole Pb). Pleissner (418). Löslichkeitsprod. bei 18° $[Pb^{\cdot\cdot}]_3 \cdot [OH']_2 \cdot [CO_3'']_2 = 3.5 \times 10^{-46}$. Auerbach u. Pick (162). — H_2S wirkt auf das krist. in wss. und in alkoh. Aufschwemmung sehr wenig, weil die Kristalle durch eine dünne PbS-Schicht geschützt werden, zers. das amorphe (Bleiweiß des Handels [s. a. unter g[4], γ)]) weit gehend unter Entw. von CO_2. Beide Arten gehen durch CO_2 [bei Ggw. von W.] und $NaHCO_3$-Lsg. in kurzer Zeit in amorphes $PbCO_3$ über. Falk (938). — $KHCO_3$-Lsg. verwandelt beim Schütteln bei 18° in $PbCO_3$, bis in der Lsg. 83% K_2CO_3 (Rest $KHCO_3$) bei Ausgang von 0.25 n. $KHCO_3$, 75% bei 0.15, 57.5% bei 0.05 sind. $NaHCO_3$-Lsg. wirkt ebenso unter 0.077 n.; sonst entsteht $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$. Die Rk. kommt zum Stillstand bei 65.8% Na_2CO_3 in Lsg. für 0.07 n. Ausgangslsg., bei 58.9% für 0.05 n., bei 42.4% für 0.02 n. Auerbach u. Pick (120). Ist die Menge des Bodenkörpers nicht allzu groß (1 g auf 180 ccm Lsg.), so entsteht auch mit 0.25 n. $NaHCO_3$ (in 2 Tagen) quantitativ $PbCO_3$; bei größerer Menge daneben $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$, sobald die Hälfte (in Aeq.-Proc.) des $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 übergegangen ist. Na_2CO_3 bildet in 0.1 n. Lsg. kein Doppelsalz, Auerbach u. Pick (122); auch nicht, wenn auf $^4/_5$ Vol. 0.125 n. $^1/_2$ Na_2CO_3 $^1/_5$ Vol. 0.125 n. $NaHCO_3$ vorhanden ist (eintägiges Schütteln); wohl aber, wenn der Rk.-Weg lang gemacht wird, z. B. dadurch, daß die Lsgg. an $NaHCO_3$ 0.025 bis 0.0625 n. sind und den an 0.25 n. fehlenden Rest an Na_2CO_3 enthalten. Auerbach u. Pick (129, 127). Ggw. von Na_2SO_4 in den Lsgg. drängt auch bei größerer Konz. an Gesamt-Na den Uebergang in $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ zurück. Auerbach u. Pick (138). [S. a. bei PCO_3, S. 460.] — Eigenschaften s. a. unter g[4]) [S. 451 ff.].

			Altmann. nach (1)		Salvadori. (2)
3PbO	669	86.32	86.37	86.27	86.20
$2CO_2$	88	11.35	11.51	11.43	11.36
H_2O	18	2.33	2.05	2.25	2.41
$3PbO,2CO_2,H_2O$	775	100.00	99.93	99.95	99.97

Gef. im Mittel (ber. 86.20, 11.36, 2.41). Salvadori (88).

Pleissner.

	Berechnet	Gefunden nach (2)		(3)				(5)		(6, a)		(6, b)	
Pb	80.13	80.02		80.3		80.0		79.8		80.0		80.0	
CO_2	11.35		10.9		11.1		11.0		10.9		11.5		11.3

Nach (7) gef. in 1.2815 g 1.1025 PbO, 0.1451 CO_2, 0.0369 H_2O, PbO : CO_2 = 1.5 : 1. Strömholm (II, 6).

Auerbach u. Pick (117).

	Berechnet	Gefunden nach (9)				
PbO	86.33	86.47		86.40		86.49
CO_2	11.35		11.52		11.43	

g[4]) *Bleiweiß.* α) *Geschichte, Verwendung und Natur.* — Die Darst. aus Pb und Essigdämpfen beschreiben schon Dioskorides (4. Jahrh. v. Chr.), Theophrast, Plinius und Vitruv (*cerussa* [daher auch die alte englische Bezeichnung ceruse]). Es wurde therapeutisch und als Schminke („Frauenherrschaft" von Aristophanes) verwendet. Daß es ein Carbonat ist, wies Bergmann 1774 nach. Geschichtliches auch bei S. J. Cook (*J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) 137). Darst. in Japan: R. W. Atkinson (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 312; *Chem. Ztg.* **10**, (1886) 188). — Ueber die Verw. als Farbe und über Ersatzstoffe s. S. 161 und Nachträge. — Eine nicht zu harte, wenig Oel verbrauchende und gut

deckende Ware muß nach $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ zusammengesetzt sein. HOCHSTETTER. Die Formel folgt aus dem Verhalten gegen konz. $MgCl_2$-Lsg. [S. unter γ), S. 452]. H. HOF (*Chem. Ztg.* **37**, (1910) 784; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 40). Das beste hat diese Zus. Ueberschüssiges $PbCO_3$ verschlechtert es. K. v. WEISE (*Monatsschr. Gewerbever. Cöln* **1872**, 300; *Dingl.* **208**, 434; *J. B.* **1873**, 1025). Mehrere Handelssorten nähern sich dieser Formel. E. LENOBLE (*Ann. chim. anal.* **4**, 118; *C.-B.* **1899**, I, 1114). Deutsches Kammerbleiweiß ist die techn. reine Verb. J. F. SACHER (*Farbe u. Lack* **1921**, 245). Bleiweiß, das im Innern freies PbO enthält, wird nach dem Anreiben mit Nelkenöl in 24 Stdn. gelb. F. WEIL u. F. JEAN (*Bull. soc. chim.* [2] **28**, (1877) 5). Bleiweiß ist ein Gemenge von $PbCO_3$ und $Pb(OH)_2$, zweckmäßig 1 Aeq. $Pb(OH)_2$: 3 Aeq. $PbCO_3$. Im Oelbleiweiß sind 75 % des $PbCO_3$ als chem. Verb. enthalten. G. W. WIGNER u. R. H. HARLAND (*Dingl.* **226**, (1877) 83). [S. a. Darst. (5) unter β⁴), S. 444.] In kornartig aggregierte $PbCO_3$-Kristalle sind wahrscheinlich $Pb(OH)_2$-Teilchen eingelagert. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 327; *C.-B.* **1920**, I, 65). [S. a. unter A.[1], S. 430.] Fällungsbleiweiß ist [vgl. unter a), S. 431] ein Gemenge der beiden amorphen Verbb. $Pb_2(OH)_2(CO_3)$ und $PbCO_3$, zu dem beim holländischen Loogenbleiweiß noch etwas kristallinisches $PbCO_3$ und gelegentlich (bei anormalen B.-Bedingungen) Bleihydroxyd in irgend einer Form tritt. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1919) 203). Im basischen Carbonat ist das $Pb(OH)_2$ weder beigemengt, noch eigentlich chem. gebunden, sondern es liegt eine Adsorptionsverb. vor. [S. unter γ) Verhalten gegen NH_4Cl_2, basisches Bleiacetat und Rohrzucker, sowie die Rk. des basischen Bleiacetats]. EUSTON (382). Beim Fällungsverf. wird wahrscheinlich zunächst $Pb_2(OH)_2CO_3$ gebildet, das dann in $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ umgewandelt wird und schließlich in $PbCO_3$ übergehen kann. Die drei Rkk. verlaufen gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit. C. A. KLEIN (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* **2**, Nr. 8, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) *A.*, 471). Niederschlagsbleiweiß [S. 444 ff.] und elektrol. nähern sich in ihrer Zus. mehr oder weniger $PbCO_3$; holländisches und Kammerbleiweiß weisen der Formel $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ nahe kommende Werte auf. Das Deckvermögen sinkt von 2.8 % H_2O (als $Pb(OH)_2$) ab. P. BECK (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 291). — U. Mk. zeigen bei starker Vergrößerung viele Sorten, besonders die nach dem holländischen Verf., kristallographisch nicht bestimmbare sehr kleine Körner. Andere, besonders das „Silberweiß" (Fällen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Na_2CO_3), bestehen fast vollkommen aus $PbCO_3$ in kleinen Prismen oder sehr spitzen Doppelpyramiden. Das nach dem Clichy-Verf. [S. 444, unten] gewonnene ist fast vollständig kristallinisch (ziemlich schlechte Kristalle) und zum größten Teil aus hexagonalen Blättchen von $3PbO,CO_2,H_2O$ zusammengesetzt, während den Rest viel stärker doppelbrechende Nadeln von $PbCO_3$ bilden. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 223). Das bei höherer Temp. dargestellte Kammerbleiweiß besteht aus einem Gemisch von kristallinischem und amorphem $Pb(OH)_2,2PbCO_3$, während die auf k. Wege erhaltenen Sorten durchweg amorph sind. [Ueber die polymere Natur dieser beiden Arten s. unter g[1]), S. 434, ihr verschiedenes Verhalten unter g[3], β), S. 436.] FALK (938). Beide Sorten sind u. Mk. vollkommen amorph. SACHER (I, 1263). Porzellanartiges ist durch basisches Bleiacetat verkleistert. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 974).

β) Darstellung. *β[1]) Allgemeines.* — Der größte Teil der Verff. besteht in der Umwandlung von basischem Bleiacetat durch CO_2. Bei den ältern (dem holländischen Topf-, dem deutschen Kammer-Verf. und ihren Abänderungen, z. B. dem amerikanischen Carter-Verf.) verlaufen Erzeugung des Acetats und Umsetzung in einem Arbeitsgange; bei der zweiten Gruppe (dem französischen Verf. und seinen vielen Abänderungen, die mehr durch Fällung von Lsgg. arbeiten) sind sie getrennt. Andere Verff. nehmen

eine Mittelstellung ein oder haben andere Ausgangsstoffe oder abgeänderte Carbonat-Erzeugung. Elektrochem. Arbeitsweisen sind für die meisten der erwähnten Verff. angegeben worden. — Man kann auch zwei Hauptgruppen unterscheiden: Dampfverff. (holländisches, deutsches und Abänderungen), bei denen CO_2 im wesentlichen zusammen mit Dämpfen wirkt, und nasse Verff., bei denen es Lsgg. fällt. Dazwischen stehen Verff., bei denen sich Bleiweiß aus festen Verbb. bildet. — Zusammenstellung neuerer Verff. bei P. Beck (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 270).

β^2) *Das holländische Topf- oder Mistloogenverfahren mit seinen Abänderungen.* — Das danach gewonnene Bleiweiß enthält als Hauptbestandteil Verb. f) [S. 433]. Falk (938). — Man läßt auf Pb-Platten Essigsäure-Dämpfe, Luft und CO_2 wirken und erzeugt letzteres sowie Wärme durch Gärung oder langsame Zers. organischer Stoffe. Berzelius (*Lehrb.* **4**, 509) nahm die B. des CO_2 aus der Essigsäure an. Die Unrichtigkeit und die Notwendigkeit der Ggw. von Luft-O bewiesen die Verss. von Richardt (*J. Franklin Inst.* 28, (1839) 8); Hochstetter (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 338); Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1842) 112). — Ueber die techn. Ausführung des Verf. s. besonders Gentele (*Dingl.* **63**, (1837) 196); Lunge (*Dingl.* **180**, (1866) 46). Dauer 3 bis 4 Monate. Man setzt in irdenen, inwendig glasierten 20 cm hohen Töpfen, die oben etwas weiter als unten und zu $^1/_4$ mit Bieressig gefüllt sind, auf ein Querholz, das im Drittel der Topfhöhe von hervorragenden Spitzen getragen wird, senkrecht in weitläufige Spiralen aufgewundene Pb-Bleche und deckt mit einer Pb-Platte zu. Die Töpfe werden unter einem Schuppen über Pferdemist oder gebrauchte Gerberlohe in Reihen nebeneinander gestellt, mit Brettern, dann mit Mist bedeckt, auf die neue Reihen von Töpfen kommen usw., bis 6 Reihen übereinander stehen. Der Mist entwickelt bei der langsamen Zers. Wärme, die das Verdunsten der Essigsäure bewirkt, und CO_2, das aus dem bas. Acetat das Pb niederschlägt. Lüftung ist hierbei notwendig. Nach 4 bis 5 Wochen ist der größte Teil des Pb oder sämtliches, von außen nach innen, in Bleiweiß verwandelt. Dieses wird los gebrochen, naß zu Schlamm vermahlen, durch Waschen von Bleiacetat befreit und in kleinen runden abgestumpft kegelförmigen Töpfen getrocknet. Das nicht gewaschene Bleiweiß enthält noch viel $Pb(OH)C_2H_3O_2$, Pelouze, nach Hochstetter 2 bis 12%. Auch die fertige Ware weist noch 0.08% Essigsäure (unschädlich) auf. G. W. Thompson (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, (1909) 406). — S. a. die Abänderungen von J. Brierly (*Engl. P.* 3190, 17. 1. 1809); J. Ham (*Engl. P.* 5377, 13. 6. 1826) (gemauerte Kammern, Loheabfall). — Das Ablösen des Bleiweißes vom unveränderten Pb geschah zuerst von Hand durch Abreiben, Abbürsten, Abklopfen usw., später durch Maschinen mittels Walzen. Die größern Stücke, die vollständig in Bleiweiß umgewandelt sind, werden als *Schieferweiß* (auch künstlich durch Zusammenkneten mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. oder mit Stärkegummi erzeugt) in den Handel gebracht. Die kleinern gibt man in Kollermühlen oder Desintegratoren und unter Stampfen; s. z. B. Neuerburger (*Dingl.* **229**, (1878) 33). Man hat auch von den ganzen Stücken das Bleiweiß in etwas geneigt liegenden Trommeln mit Dreharmen abgewaschen. Horn (*Chem. Ztg.* **6**, (1882) 1267; **10**, (1886) 53; *Dingl.* **247**, (1883) 81); Kirberg (*Chem. Ind.* 7, (1884) 397). Das endgültige Mahlen erfolgt trocken oder naß. Vor dem Verpacken wird das Bleiweiß häufig getrocknet, z. B. in dem Kanalofen von Büssing, Stegemann (*D. Ind. Ztg.* **1877**, 337), Fischer (*Dingl.* **224**, (1877) 293), oder auf endlosen Bändern, Martin (*Dingl.* **237**, (1880) 246); auch naß mit Oel gemischt. — Die Menge der Essigsäure (28%ig.) beträgt selten mehr als 1% der des Pb. Das Pb darf nicht über je 0.0010% Ag und Cu aufweisen. Thompson. Gehalt an Bi [s. a. unter β^3)] begünstigt die Oxydation des Pb, verbessert Farbe und Deckkraft des Bleiweißes. Endemann (*Am. Chemist* **1876**, 457). [S. a. die Angaben bei Kerl in Muspratt (I, 1687).] — Die Essigsäure wird aus Acetaten und HCl, H_2SO_4, Gemischen beider oder Alkalibisulfaten erzeugt. W. Baker (*Engl. P.* 1288, 24. 5. 1860). — Zwischen die Töpfe können W.-Dampf, CO_2 und Essigsäure in Sprüh- oder Dampfform geführt werden. H. Hannen, B. F. Pine u. T. Woods (*Engl. P.* 2998, 30. 9 1868). — Neuere Einrichtungen zur Ausführung des Verf.: J. V. Walton (*Engl. P.* 2116, 11. 2. 1893); A. J. Meier (*Engl. P.* 26624, 8. 12. 1908).

β^3) *Die Kammerverfahren.* — Die Bleibleche werden frei in anzuwärmenden hölzernen Kisten oder neuzeitlicher in gemauerten Kammern aufgehängt, in die Essigsäure und CO_2 gebracht werden. Letzteres wurde in *Kärnten* (Klagenfurt) von M. Ritter von Herbert (1776) durch Gären von Abfallrosinen oder Obstmost, wird jetzt meist aus Kohlen oder Koks erzeugt (*deutsches Verf.*).

. a. J. Creed (*Engl. P.* 651, 13. 12. 1749); J. Sw. Saxelbye (*Engl. P.* 2758, 14. 5. 1804); E. M. Noble (*Engl. P.* 3099, 23. 1. 1808); Ch. R. Lothman (*Engl. P.* 11521, 7. 1. 1847) (Verdampfen der mit Essig gemischten Vergärungsfl. aus Malz, Zuckersaft und W. oder Verw. der Säuren und Dämpfe aus Brauereien bei 22° bis 35°); Richardson (*Phil. Mag.* [3] 34, 116; *J. B.* 1849, 646).] — Deutsches Verf.: In den vierziger Jahren des vorigen Jahrh. durch Dietel eingeführt. Man hängt in gemauerten Kammern etwa 1 m lange, 0.1 m breite und 0.75 kg schwere Bleistreifen an losen Stangen auf Holzgerüste auf, leitet Essigsäuredämpfe vom Fußboden und, wenn das Pb warm geworden ist, CO_2 ein, trägt das fertige Bleiweiß vom Boden aus oder spült es heraus, hält in Siebtrommeln, die in W. laufen, das Pb zurück, schlämmt das Durchgegangene, trocknet es in Töpfen und pulvert. Dauer 7 bis 8 Wochen. — Man läßt durch einen aus einem Rohr tretenden Dampfstrahl von einem zweiten, das erste umgebenden Rohr CO_2, Luft und Essigsäure (oder HNO_3) ansaugen und nach Verdampfen der Säuren in die Kammern spritzen. E. V. Gardner (*D. R.-P.* 36319). — Das Bleiweiß wird von dem nicht oxydierten Pb abgespritzt und auf dem um 20° geneigten Kammerboden zu einer Ausfallöffnung in ihm gespült. Farbwerke A.-G. (*D. R.-P.* 289190, 8. 10. 1914). — Ist das Pb zu hart, oder enthält der Koks zu viel S, oder tritt zu wenig Luft zu, so wird das Pb zu schwer angegriffen. Die Temp. muß auf etwa 60° gehalten werden. In der Kammer muß stets ein geringer Ueberschuß an Essigsäure sein, der aber nicht zu hoch werden darf, weil sonst das Bleiweiß angegriffen wird. Die Essigsäure in den etwa gleich voll zu haltenden Verdampftöpfen soll 0.6- bis 0.9 %ig sein. Dann kommt auch genügend W. in die Kammern. Ein Mangel an W. und an CO_2 zeigt sich durch Auftreten von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ in Stalaktiten. Zu viel CO_2 ergibt im Bleiweiß einen zu großen Gehalt an $PbCO_3$ und damit Verschlechterung der Deckkraft [auch v. Weiss]. Einen gelblichen oder rötlichen Stich erhält das Bleiweiß, wenn die Essigsäure zu kurze Zeit auf zu hartes Pb wirkte (B. von niederen Bleioxyden [?]). Beim Schlämmen wird das im Bleiweiß haftende Acetat mit Na_2CO_3 gefällt, weil sonst die Ware in den Filtrierbottichen zähe zusammenhaftet und ihre Deckkraft leidet. Erfolgt das Trocknen über 70° bis 80°, so erhält das Bleiweiß leicht einen gelblichen oder bräunlichen Stich. M. Liebig d. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1672). — Eine graue Färbung des Bleiweißes rührt von Ueberschuß an $PbCO_3$ oder von fein verteiltem Pb, eine gelbliche oder rötliche von freiem PbO her (gef. in kräftig gefärbtem 55.64 % wasserfreies PbO). K. v. Weiss (*Monatsschr. Gewerbever. Cöln* 1872, 300; *Dingl.* 208, (1873) 434). Rotfärbung des Bleiweißes deutet auf Ggw. von PbO oder PbO_2 infolge Mangels an CO_2 bei der Darst. J. Lorscheid (*Ber.* 6, (1873) 21). — Gehalt des Pb an Bi beeinträchtigt seinen Angriff, begünstigt aber Färbevermögen und Deckkraft des Bleiweißes. O. Herting (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 923). S. a. unter β^2). Analysen von Weichbleisorten bei P. Beck (*Chem. Ind.* 30, (1907) 272). Das Pb soll etwas Zn enthalten. W. Baker (*Engl. P.* 1474, 28. 4. 1874).

Abänderungen. — Man läßt nach einander Dampf, Essigsäuredämpfe und CO_2 auf die Bleiblechrollen wirken. G. W. Burton (*Engl. P.* 260, 11. 2. 1858). Die Erzeugung des $Pb(OH)_2$ kann durch Beimengung von NH_3 zum W.-Dampf erleichtert werden. Essigsäure kann durch Holzessig, HNO_3 oder HCl ersetzt oder damit gemengt werden. Ungeeignete Pb-Verbb. werden durch NH_4-Verbb. entfernt. J. Major, W. Wright u. G. H. Jones (*Engl. P.* 1260, 24. 4. 1869). Während der ersten Tage treten Luft und Essigsäure, dann erst auch CO_2 zum Blei. W. Thompson (*Engl. P.* 4056, 6. 10. 1880). — Das Bleiblech wird durch fein verteiltes Pb ersetzt. Es wird in Drahtform, L. Brumleu (*Engl. P.* 1437, 20. 4. 1875), N. K. Morris (*Engl. P.* 15903, 7. 10. 1890), Haarform, A. K. Eaton (*Engl. P.* 2826, 15. 6. 1882), als Bleiwolle verwendet, A. J. Smith (*Engl. P.* 4405, 15. 9. 1882), Union Lead and Oil Co. (*Engl. P.* 19979, 12. 9. 1902); gekörnt, G. F. Hagner (*Engl. P.* 4211, 27. 1. 1818), J. C. Martin (*Engl. P.* 1300, 4. 4. 1877; 1054, 18. 3. 1879;

864, 16. 2. 1883); in unfühlbares Pulver verwandelt, UNION LEAD A. OIL CO. (*Engl. P.* 19981 A., 12. 9. 1902); zerrieben und dabei anoxydiert, indem an Drehscheiben angebrachte Taschen ein Gemisch von Pb und W. schöpfen und es gegen die rauhe Innenfläche einer Trommel schleudern. ACME WHITE LEAD AND COLOR WORKS (*D. R.-P.* 230543, 5. 4. 1910). Zerkleinertes Pb und verd. Säure fällt dem CO_2 und der Luft über Prallplatten entgegen. E. W. DAHL (*Engl. P.* 160395, 2. 7. 1920; *C.-B.* 1921, IV, 129). Geeignetes Pb entsteht beim Einbringen seiner Legierungen mit leicht oxydierbaren Metallen in Säure. J. WALTER (*Z. anorg. Chem.* 3. (1897) 449). Das Pb wird zwischen der Oberfläche seiner Schmelze und einer darüber aufgehängten C-Elektrode verflüchtigt und durch letztere die Dämpfe von W. und Essigsäure sowie CO_2 in den Dampf geleitet. E. BAILEY, W. TH. HEY u. G. R. COX (*Engl. P.* 7877, 2. 4. 1898; *D. R.-P.* 103688, 18. 10. 1898). Nach dem in Chicago, Ill., und Omaha, Nebr., ausgeübten Verf. von CARTER zerstäubt man geschm. Pb durch einen Dampfstrahl [auch H. WOODWARD (*Engl. P.* 4273, 8. 9. 1882)], der unter einem Winkel von 45° gegen die Röhrchen bläst, durch die das Pb in eine gemauerte Kammer fließt, siebt das sandige Prod. von zusammengeballtem Pb ab, gibt 1500 bis 2000 kg in hölzerne Drehtrommeln, fügt 80 kg 40 %ige Essigsäure in drei Anteilen am 1., 3. und 5. Tage zu, bläst im ganzen 7 Tage ständig Luft, filtrierte Verbrennungsgase und etwas W.-Dampf ein, wobei nicht umgewandeltes Pb sich in der Trommel zusammenballt, mahlt die M. mit W., läßt den dünnen Brei über einen Holzeimer mit Querleisten laufen, um Pb-Körnchen zurück zuhalten, behandelt in Schlämmbottichen mit Na_2CO_3-Lsg. und trocknet oder reibt noch feucht mit Oel an. F. WINTELER (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1179). Neuerdings wird in Omaha zunächst (in den blue cylinders) nur ein Teil des Pb umgewandelt, während das Fertigmachen (in den white cylinders) erst nach zwischen geschaltetem Mahlen erfolgt. J. S. STAUDT (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, (1909) 758). Ein ganz ähnliches Verf. ist in Deutschland schon in den 60iger Jahren des vorigen Jahrh. von H. GRÜNEBERG [vgl. KERL bei MUSPRATH (1713)] ausgebildet, angewandt und wieder verlassen worden, wohl, weil dem neueren Kammerverf. der Vorzug zu geben ist. P. ETZ (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1630). [Aehnliche Verff. ohne Anw. von Essigsäure s. weiter unten.] Bleischwamm, der durch Zn aus der Lsg. von $PbCl_2$ in HCl oder von $PbSO_4$ in wss. NaCl gefällt ist, F. M. LYTE (*Engl. P.* 633, 15. 2. 1871, u. 2807, 23. 7. 1877), wird benutzt. F. M. LYTE (*Engl. P.* 4491, 29. 11. 1877). [S. a. unter β^4).] Der Angriff des Pb wird durch elektrol. Ortswirkung oder durch äußern el. Strom unterstützt. GARDNER. Das Pb wird mit Graphit oder andern zu ihm elektronegativen Stoffen verbunden. E. V. GARDNER (*D. R.-P.* 34616 und *Engl. P.* 731, 15. 2. 1882; *Engl. P.* 3839, 25. 3. 1885). Zwischen Gruppen von Pb-Platten sind mit C gefüllte Behälter. Sobald die Dämpfe von Essigsäure oder HNO_3 eingeführt sind, tritt ein Ortsstrom oder äußerer Strom in Tätigkeit. GARDNER (*Engl. P.* 12414, 8. 8. 1890). — Man bedeckt Bleifasern (Durchpressen von geschm. Pb durch feine Oeffnungen) auf einem endlosen Bande durch Einw. von Essigsäure und Luft mit Acetat und läßt CO_2 und W.-Dampf wirken, wobei die Fasern durch Hinübergleiten auf andere Förderbänder gewendet werden, wäscht das Bleiweiß durch die Maschen einer Siebtrommel und trocknet. UNION LEAD AND OIL CO. (*D. R.-P.* 169376, 14. 9. 1902). Bleispäne werden mit PbO, PbS, $PbCO_3$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$, W. CROSS (*Engl. P.* 633, 6. 2. 1883); mit einer Paste von basischem Bleiacetat (aus Bleiweiß und verd. Essigsäure) bedeckt, getrocknet, 1 Std. lang der Einw. saurer Dämpfe (Holzessig, Essigsäure und HNO_3 oder HCl), von Wasserdampf und Luft bei höchstens 32° ausgesetzt, am nächsten Tage wieder mit basischer Bleimilch bespritzt usf. Dauer 9 bis 13 Wochen. A. J. SMITH (*Engl. P.* 14656, 13. 8. 1892; *D. R.-P.* 80903, 7. 9. 1892). Man befeuchtet Kristalle oder Körner von Pb mit verd. HNO_3, Essigsäure oder ihren Bleisalzlsgg. und läßt auf Rahmenwerk bei 35° bis 40° Dampf (oder h. Luft) und CO_2 zutreten. TH. RICHARDSON (*Engl. P.* 12246, 21. 8. 1848). Man benetzt sehr feine Pb-Granalien auf langen schiefen Ebenen mit Essigsäure, läßt die Luft 1 Std. wirken, dann $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. unter Durchkrücken darüber fließen, wodurch Acetat gel. und Bleiweiß fortgeschwemmt wird, benutzt die Fl. auf einer zweiten schiefen Ebene usf. Ist die $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu konz., so kann mit dem Bleiweiß

ein erhärtender Zement entstehen. Pallu u. Delaunay bei Br. Kerl in Muspratt (*Techn. Chem.* 4. Aufl., *Braunschweig* 1888, I, 1711). Man läßt CO_2 wirken, nachdem in Fässern gekörntes Pb mit Essigsäure benetzt worden ist. Richmond, während Essig in Fässern über Bleischwamm rieselt. Rey; bei Kerl. — Aus PbO, Essigsäure und CO_2 (*englisches Verf.*). Man mengt PbO mit Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Ggw. von W. in solchem Verhältnis, daß die Essigsäure nur 1/4 des PbO lösen kann, behandelt mit CO_2 (auch im Gemenge mit andern Gasen), fügt zeitweise PbO zu und hält die M. feucht. W. Gossage u. E. Wh. Benson (*Engl. P.* 7046, 29. 3. 1836). Man macht PbO mit 1%ig. Essigsäure zu einem feuchten Pulver [oder 100 T. fein zermahlenes PbO mit der Lsg. von 1 T. Bleizucker zu einem Teig, Schubarth (*J. prakt. Chem.* 24, (1841) 328)] an und behandelt unter Bewegung mit [abgekühltem, Schubarth] CO_2, Gossage u. Benson (*Dingl.* 74, (1839) 223 [vgl. Karmarsch (*Handb. d. Gewerbkunde, Prag* 1854); J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 737)]; in Drehzylindern unter Benutzung von Cu-freiem PbO, weil sonst der Bleiweiß-Oel-Anstrich an der Luft bald gelb wird. Wöllner bei Kerl in Muspratt (I, 1721). Nimmt der Teig nach einigen Tagen kein CO_2 mehr auf, so wird er mit W. gemahlen und geschlämmt. Schubarth. Das PbO löst sich allmählich in dem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu $Pb_2O(C_2H_3O_2)_2$ und wird durch Aufnahme von CO_2 wieder abgeschieden. Pelouze. Das Verf. dauert 2 Stdn. statt 120, wenn Essigsäure, W.-Dampf und CO_2 auf PbO in Drehtrommeln (Kugelmühlen) wirken. J. A. de La Fontaine (*D. R.-P.* 117038, 17. 11. 1899). Das PbO wird aus fein verteiltem Pb dargestellt, das durch Zentrifugieren von geschm. erhalten ist. A. A. A. de Rostaing (*Engl. P.* 987, 3. 5. 1858; *Dingl.* 155, (1860) 372). Unter Druck und ständigem Rühren wird PbO (ungeschm., wasserfrei) mit einem nicht über 60° hergestellten Gemisch von Luft, CO_2 und Dämpfen verd. Essigsäure behandelt. W. P. Thompson (*D. R.-P.* 321519, 13. 10. 1914). — Man benutzt das CO_2, das bei der Umwandlung vergorener alkoh. Fll. in Essig entsteht. Die Fll. kommen mit dünn gewalztem Blei und dem gleichen Vol. Hobelspäne, die mit Essig befeuchtet sind, in Drehfässer. E. van den Hoff (*D. R.-P.* 81590, 14. 8. 1894). Man läßt die bei der Darst. von Spiritus und Preßhefe entweichenden, CO_2, W. und A. enthaltenden Dämpfe vor ihrer Verw. durch Essigbildner gehen, um den A. nutzbar zu machen. A. Munsche (*D. R.-P.* 151514, 17. 7. 1903).

β^4) *Andere Nichtniederschlagsverfahren.* — Verschiedene Vorschläge sehen von der Zwischen-Erzeugung von Acetat, das nur zuweilen als Katalysator benutzt wird, ab. Dabei ersetzen manche das CO_2 durch Carbonate. — Die hierher gehörigen elektrochem. Verff. werden mit den Fällungsverff. unter β^6) behandelt.

1. In der Leere erzeugte Bleidämpfe werden in gekühlte Na_2CO_3-Lsg. geleitet. C. Luckow (*D. R.-P.* 179305, 11. 12. 1903). Geschm. Pb wird bei 440° mit feuchtem CO_2 behandelt. A. C. J. Charlier (*Engl. P.* 552, 10. 1. 1899). Aus geschm. Pb und Alkalicarbonat. Man tropft aus 1 m Höhe geschm. Pb langsam in Na_2CO_3-Lsg. und behandelt im Drehfaß. H. Robertson (*Engl. P.* 603, 27. 2. 1866). Man schm. Pb mit Alkalicarbonat, besprengt mit W. und läßt an der Luft liegen. W. Adrop u. F. H. Parker (*Engl. P.* 684, 13. 1. 1891). Schwammblei bleibt an feuchter Luft liegen. Schwammblei wird durch sulfatierendes Rösten von Bleiglanz und Reduzieren des $PbSO_4$ mit Zn oder Fe erhalten. Chenot (*Compt. rend.* 36, 550; *J. B.* 1853, 736). Aus Bleischwamm durch O (Luft) und CO_2. Der Bleischwamm wird wie unter β^3) [S. 440], Lyte, aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch Zn erhalten. T. H. Cobley (*Engl. P.* 18709, 30. 10. 1891). Er wird mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder der Lsg. eines andern Bleisalzes befeuchtet. F. M. Lyte (*Engl. P.* 4491, 29. 11. 1877). Fein gekörntes Pb wird mit W. und CO_2 an der Luft in beständiger Bewegung gehalten. Wood (*Dingl.* 54, (1834) 127); Gannal u. Versepuy (*Compt. rend.* 16, (1843) 1327); Gannal (*Dingl.* 106, (1847) 273); Girard (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 456; *J. B.* 1867, 966). Das Pb wird in einer Drehtrommel zu Pulver zerrieben, ehe es nach dem Sieben feucht in dünner Schicht 8—10 Tage der Luft ausgesetzt wird, E. Montebruno (*Engl. P.* 6520, 11. 12. 1833) [in *Dingl.* 54, (1834) 127 und von Kerl in Muspratt (I, 1711) fälschlich Torassa zugeschrieben], ehe in W. CO_2 zutritt, G. Wildes (*Engl. P.* 9064, 4. 9. 1848); ehe Luft und danach CO_2 einströmt. W. Wood u. M'Cannel (*Muspratt*, 1712). Man zerreibt zur Erzeugung von $Pb(OH)_2$ Pb in Ggw. der vier- bis fünffachen Menge W. und von Luft [vgl. a. T. Benfield (*Engl. P.* 25009, 31. 12. 1895)] in Drehgefäßen mit Schlagarmen, wobei die Temp. von 40° auf 60° steigt, und leitet CO_2 ein. A. W. Southard,

G. Cook u. A. H. Clark (*Engl. P.* 1658, 24. 1. 1899). Abänderungen: W. E. S. Bunn u. E. J. Case (*Engl. P.* 25130, 19. 12. 1899). Man zerstäubt Pb durch einen Dampfstrahl, verstärkt die Hydroxydschicht und läßt CO_2 wirken. Das durch Zerstäuben von geschm. Pb erhaltene Gemisch verschiedener Oxyde wird sofort in angesäuertes W. eingeführt, im Drehfaß mit h. Luft und dann mit CO_2 nachbehandelt. A. H. Eyles, H. St. Rapelye u. A. Applegate (*D. R.-P.* 127460 u. *Engl. P.* 30242, 21. 12. 1897). Nach dem Verf. von Mild, das seit 1906 die Acme White Lead aud Color Works in Detroit anwenden, läßt man geschm. Pb in h. Röhren einem Dampfstrom entgegenfließen, die zerstäubten, mit Pb_2O[?] überzogenen Teilchen in W. fallen, pumpt die wss. Aufschwemmung in Schwimmbottiche, läßt sie aus diesen in die Oxydierer ab, in denen sie mit viel W. durch Luft unter niedrigem Druck 24 bis 36 Std. durchgerührt werden, wobei unter erheblicher Erwärmung ein Gemenge verschiedener Hydroxyde (etwa 80% des benutzten Pb) entsteht, behandelt dieses nach Abschwemmung von dem unveränderten Pb etwa 36 Stdn. in W. mit gekühlten Gichtgasen, die von S und Ruß gereinigt und von CO so gut wie frei sind, und trocknet die dünne halbteigige M. in Pfannen, wonach sie unter dem geringsten Druck zu einem sehr feinen amorphen Pulver zerfällt. Das Pb muß unter 30 g/t Ag enthalten. A. R. White (*Wisconsin Eng.* 15, 133; *Chem. Ztg.* 35, (1911) II, 192); C. D. Holley (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, (1909) 403). [Ueber die Benutzung von el. zerstäubtem Pb s. unter $\beta^{6,c}$), S. 451.] — Auf mit PbO bedecktes fein verteiltes Pb, das durch Eingießen der Schmelze in feinem Strahl in W. erhalten ist, läßt man W., O_3 und CO_2 wirken. J. E. u. A. R. Seeley (*Am. P.* 1325960, 5. 2. 1917). Das gekörnte Pb wird mit verd. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, Alkalicarbonaten o. a. befeuchtet und in eine Drehtrommel gebracht. J. Woolrich (*Engl. P.* 7830, 11. 10. 1838). Die Bleifäden werden mit basischer Bleiacetatlsg. feucht gehalten. L. Brumleu (*Engl. P.* 1055, 27. 2. 1883). Aus Pb-Mg (15% Mg) oder daraus entstandenem PbOH durch CO_2-haltiges Wasser. E. A. Ashcroft (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 224).

2. Aus Pb_2O [vgl. Bischof unter β^3) und unter (1)], PbO oder $Pb(OH)_2$ und CO_2 oder Carbonaten. Man reduziert PbO durch Wassergas bei 250° bis 230° zu Pb_2O, löscht in W. an der Luft ab, erhitzt mit 9% W. und preßt CO_2 in das Gemenge von $Pb(OH)_2$ mit W., Zucker und Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$. G. Bischof (*Engl. P.* 11602, 24. 7. 1890; *D. R.-P.* 56517, 29. 7. 1890). Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ist lediglich Katalysator. Wird in Brimsdown (London) benutzt, Caro (*Welt der Technik* **1907**, 252); ist nicht rentabel, A. Salmony (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 955, 978); liefert ein Bleiweiß, das sich nicht besonders auszeichnet. [Analyse s. S. 453.] P. Beck (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 277). CO_2 wirkt auf PbO, W. Maugham (*Engl. P.* 7326, 15. 3. 1837; *Dingl.* **68**, (1838) 131); auf $Pb(OH)_2$, das aus $Pb(NO_3)_2$ oder Bleioleat oder -stearat gefällt wird, Ch. W. u. Th. R. Tebbutt (*Engl. P.* 7531, 5. 1. 1838), das durch NH_3 niedergeschlagen ist. K. Peters (*D. R.-P.* 133316). Das mit W. zu einem dicken Rahm gemischte PbO wird mit CO_2 unter Druck behandelt. E. Heard (*Engl. P.* 7756, 1. 8. 1838). Das Carbonisieren wird durch Zugabe von Essigsäure unterstützt. Das CO_2 wirkt allmählich. F. H. Sharpe (*D. R.-P.* 263471, 6. 6. 1912). Man rührt PbO, $Pb(OH)_2$ oder unl. Bleisalze mit $NaHCO_3$-Lsg. zu einem Brei an, mahlt fein unter allmählichem Zusatz von W. und wäscht Na_2CO_3 aus. J. G. Dale u. E. Millner (*Engl. P.* 2443, 16. 8. 1869; *Dingl.* 197, (1870) 187). Das PbO darf keine höhern Oxyde enthalten. Es wird deshalb zu Pb_2O reduziert. G. Bischof (*D. R.-P.* 107625, 29. 11. 1898); Salmony. PbO wird ständig einer $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zugeführt, in der Pb aufgeschwemmt ist. J. C. Martin (*Engl. P.* 223, 20. 1. 1876). In das Gemenge von 1 T. fein zerriebenem PbO, 1½ bis 2 T. W. und wenig Essigsäure wird bei 75° bis 100° CO_2 geblasen. Man läßt unter langsamer wagerechter Bewegung die schwerern Teile sich absetzen, neutralisiert das Uebrige, filtriert und trocknet bei 90° bis 100°. J. W. H. James (*Engl. P.* 5287/1892, 1. 10. 1891). Außer W. sind kleine Mengen Essig-, Propion-, Butter-, Valeriansäure oder HNO_3 oder ihrer Salze zugegen. A. Orr (*Engl.*

P. 15406, 11. 11. 1887). Die Deckkraft des (namentlich aus PbO dargestellten) Bleiweißes wird durch Behandeln mit wss. NH_3, Alkali- oder Erdalkalihydroxyden in den Filterpressen erhöht. W. V. WILSON (*Engl. P.* 4275, 8. 9. 1882).

3. Aus $PbSO_4$ und Alkali- oder Erdalkalicarbonaten. [S. a. S. 304.] Nachbehandlung mit CO_2. WATT u. TEBBUTT. Anw. von gesättigter K_2CO_3-Lsg. S. COOPER (*Engl. P.* 819, 1. 4. 1859). Man erhitzt $PbSO_4$ mit Na_2CO_3 und NaOH auf 70°, wobei das NaOH zunächst basisches Bleisulfat bildet. P. BRONNER (*D. R.-P.* 52562, 15. 10. 1889; *Engl. P.* 16706, 22. 10. 1889). Das als „sublimiertes Bleiweiß" bekannte basische Sulfat [S. 291] wird mit Carbonatlsg. behandelt. F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); z. B. Na_2CO_3 oder $MgCO_3$. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888). $PbSO_4$ wird mit wss. Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ verrieben, das Alkalisulfat ausgewaschen und das Bleiweiß mit 1% Bleiessig geformt. PAYEN bei KERL in MUSPRATT (I, 1721). Man behandelt $PbSO_4$ mit Alkalicarbonatlsg. und kocht dann mit Alkalihydroxyd. W. BELL u. TH. M. sowie A. G. FELL (*Engl. P.* 1703, 26. 6. 1866); J. N. ZEITLER (*D. R.-P.* 61237, 14. 9. 1890). Eine mit W. hergestellte dünne Paste aus $PbSO_4$ (152 T., oder anderm Bleisalz) und $BaCO_3$ (100 T.) wird unter Rühren 4 Stdn. auf 70° erhitzt. Das getrocknete Gemenge von Bleicarbonat und $BaSO_4$ ist als Farbe brauchbar. TH. M. u. A. G. FELL (*Engl. P.* 1464, 15. 7. 1867). [S. a. HONMAN u. VULLIKZ unter β^5), S. 445.] Aus $PbSO_4$ und $Ca(OH)_2$-Lsg. erhaltenes $Pb(OH)_2$ wird mit CO_2 behandelt. W. B. PRIEST (*Engl. P.* 17145, 8. 9. 1894). Man kocht $PbSO_4$ mit W., MgO und $MgCO_3$ unter Rühren. E. LAMPE u. L. PREUSS (*D. R.-P.* 140489, 9. 1. 1902). [S. a. S. 446 unten.] [Ueber die Verarbeitung von unreinem $PbSO_4$ (bleiischem Flugstaub, Bleiaschen, Bleikammerschlämmen) über Mg_2PbCl_6 bzw. Bleioxychlorid fort s. unter (4).] Das unreine $PbSO_4$ dient zur Darst. von reinem PbO für die Bereitung des basischen Acetats. P. BRONNER (*Engl. P.* 16184, 9. 9. 1892).

4. Aus $PbCl_2$ oder Bleioxychlorid und CO_2 oder Carbonaten. Man fügt allmählich h. wss. NaCl (oder ein anderes Chlorid) zu einer Paste von PbO mit W., mischt, mahlt und behandelt mit CO_2. TH. M. u. A. G. FELL (*Engl. P.* 1465, 17. 5. 1867 [II]). CO_2 unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck wird in die Lsg. von PbO in NH_4Cl oder NaCl geleitet. E. MIANER (*Engl. P.* 1881, 22. 6. 1872; 4053, 22. 11. 1875). CO_2 wirkt auf ein Gemenge von PbO und $PbCl_2$. MAUGHAM. Man läßt ein öfter mit W. befeuchtetes Gemenge von PbO und Alkalichlorid an der Luft liegen und trocknet, A. GRAF VON DUNDONALD (*Engl. P.* 2189, 18. 8. 1797); J. WILKINSON (*Engl. P.* 2321, 18. 6. 1799); behandelt in W. aufgeschwemmtes Bleioxychlorid (aus PbO und NaCl) mit CO_2, zweckmäßig bei Siedhitze, und kocht die Lsg. mit $CaCO_3$. J. M. FOURMENTIN (*Engl. P.* 11710, 22. 5. 1847; *J. of Arts* 1848, 269). Aehnlich MILLNER bei KERL in MUSPRATT (I, 1722). CO_2 wirkt auf feucht gehaltene und bewegte Gemenge von $PbCl_2$ mit Alkalihydroxyd oder -carbonat, J. KEIR (*Engl. P.* 2927, 3. 4. 1806); auf pastige Gemenge von $Pb(OH)_2$ und der flockigen M. aus PbO und Alkali- oder Erdalkalichloridlsg. Das W. kann 1 bis 5% Essigsäure, HNO_3, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $Pb(NO_3)_2$ enthalten. J. G. DALE u. E. MILNER (*Engl. P.* 1117, 2. 4. 1868). Aus PbO, Erdalkalicarbonat und HCl im geschlossenen Gefäß. B. C. MOLLOY u. D. G. FITZ-GERALD (*Engl. P.* 266, 21. 1. 1874). Man scheidet aus $Mg_2PbCl_6,13H_2O$ [s. dieses] durch h. W. Bleioxychlorid ab und rührt dieses mit Magnesiumcarbonat 4 Stdn. auf dem Wasserbade. H. HOF (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1077). Das Magnesiumcarbonat wird aus $Mg(OH)_2$ in wss. Aufschwemmung durch CO_2 erhalten. Läßt man zu sd. techn. $MgCl_2$-Endlauge, D. 1.32, Kalkmilch bis zur Sättigung mit $Mg(OH)_2$ (10 bis 11 g/l) fließen, saugt vom Oxychlorid scharf ab, rührt zur völligen Zers. mit w. W. (5 cbm auf 150 kg), läßt zu dem $Mg(OH)_2$-Brei das aus dem ersten Filtrat breiartig erstarrte Mg_2PbCl_6 bei 75° bis 80° fließen, bis Phenolphthalein gerade nicht mehr rot gefärbt wird, setzt zu dem Pb(OH)Cl das gleiche Vol. $Mg(OH)_2$-Brei, zieht die bleifreie Lauge ab und leitet in die wss. Aufschwemmung des Rückstands CO_2, bis sämtliches $Mg(OH)_2$ in Carbonat übergeführt ist, so genügt zweistündiges Rühren des Bleioxychlorids mit dieser Lsg. bei 60° zur Umwandlung in Bleiweiß. H. HOF (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 266; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 43 [III]).

Man stellt Bleioxychlorid aus Mg_2PbCl_6 dar durch Zufügen von $Mg(OH)_2$ (aus Mg(OH)Cl) wie vor, erzeugt aus $5MgO,13MgCl_2$ (150 kg) durch sd. W. $Mg(OH)_2$. sättigt mit CO_2, läßt diese $MgCO_3$-Aufschwemmung zur Pb(OH)Cl-Aufschwemmung fließen und rührt 1 Stde. bei etwa 80°. Das basische Bleicarbonat hat merklich höhere Deckkraft als Kammerbleiweiß; 11% CO_2, 2.4 H_2O als OH. H. Hof (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 521; III, 44); H. Hof u. B. Rink (*D. R.-P.* 229422, 22. 6. 1909). Das Mg_2PbCl_6 wird durch Ausziehen $PbSO_4$ enthaltender Abfallstoffe mit sd. $MgCl_2$-Endlauge erzeugt und wie vor verarbeitet. H. Hof (III, 42). Oder es wird mit $Ca(OH)_2$ in W. aufgeschwemmt. Man leitet dann CO_2 bis zum Verschwinden der alkal. Rk. ein, schwemmt das Unl. in W. auf und erhitzt 4 Stdn. bei etwa 80° unter Rühren. H. Hof u. B. Rinck (*D. R.-P.* 226245, 1. 1. 1910). [Vgl. a. Hof, *a. a. O.*]. Vermahlen von $PbCl_2$ oder von normalen oder basischen Bleisalzen mit Magnesit. J. Wright u. Th. Cobley (*Engl. P.* 325, 6. 2. 1867).

5. $PbCO_3$ enthaltendes Erz wird durch chlorhaltige Essigsäure gereinigt, von Cu und Ni durch NH_3 befreit, in die wss. Paste des Rückstands CO_2 gedrückt. R. G. Hatfield (*Engl. P.* 1728, 12. 6. 1867). Man verrührt eine Paste aus $PbCO_3$, das aus k. Bleisalzlsg. durch Na_2CO_3 gefällt ist, mit PbO. Toelle & vom Hofe (*D. R.-P.* 186972, 17. 5. 1905); J. Kronen (*Engl. P.* 19732, 4. 9. 1906). So entsteht kein Bleiweiß. Falk (737). Ist zu bestreiten. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 832 [I]). Aus einem Gemenge von $PbCO_3$ und $Pb(OH)_2$ durch CO_2. J. Leigh (*Engl. P.* 7985, 28. 2. 1839). Das Gemenge wird durch Rühren von feuchtem $PbSO_4$ mit $MgCO_3$ erhalten. Watt (*Dingl.* 70, (1838) 67). Aus $PbCO_3$ (100 kg) und PbO (33.7 kg) in Ggw. von W. (19 bis 25%) und wenig $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als Katalysator (1.5% oder weniger) in der Wärme, Falk (568; *D. R.-P.* 241005. 23. 6. 1909); auch in der Kälte, wenn, entsprechend f) [S. 433], 1.6 g $PbCO_3$ (rein oder techn. Niederschlagsbleiweiß) unter Zugabe von 0.4 ccm W. und 0.024 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ mit 0.81 g PbO 48 Stdn. stehen gelassen und davon 6 Stdn. geknetet oder 6 Stdn. ohne Unterbrechung geknetet werden. Trocknen über $CaCl_2$ im Exsikkator. Sacher (I, 1262). Mit wirksam bei der Entstehung der Verb. g) ist CO_2 der Luft. [Vgl. f), S. 433.] J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 326). Bleiweiß kann in 4 verschiedenen Sorten durch Mischen von grobem und feinem $Pb(OH)_2$ mit grobem und feinem $PbCO_3$ erhalten werden. Bancroft (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 14, (1908) 150). Man mischt die aus n.-, n./8- und n./16-Lsgg. gefällten Ndd. von $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$ feucht im Verhältnis 1:2 Mol., bedeckt mit $NaC_2H_3O_2$-Lsg. (5n. bis n./64) und läßt unter gelegentlichem Rühren stehen, bis (innerhalb 24 Stdn.) das Gleichgewicht erreicht ist. Dies erfolgt bei höherer Temp. schneller. Oder man gießt das Gemisch in $NaC_2H_3O_2$-Lsg. von wechselnder Konz. bei 20° oder 98°. R. St. Owens (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 25, (1914) 482; *J. Phys. Chem.* 18, (1914) 461).

6. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$, R. Palmer (*Engl. P.* 63, 6. 1. 1876), basischem Bleiacetat durch Mengen mit gepulvertem Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$, Waschen und Trocknen. I. Baggs (*Engl. P.* 1111, 16. 4. 1870).

β^5) *Die Niederschlags- oder Fällungsverfahren.* — S. a. unter g^3, α) und g^3, β) [S. 434 u. 435]. — Zusammenstellung von Verff. bei R. Hitchcock (*Eng. Min. J.* 70, (1900) 668). — Man stellt zunächst Pb-Lsgg., meist basische, dar und fällt dann durch CO_2 oder Carbonate. — Die Niederschlagsverff. liefern ein schlechteres Bleiweiß als die Kammerverff. P. Beck (*Chem. Ind.* 30, (1907) 277).

1. Aus Bleiessiglsg. und CO_2. Wird dieses bis zum Neutralwerden der Fl. eingeleitet, so fällt immer $3PbO,2CO_2,H_2O$. Hochstetter. — *Französisches Verfahren.* — 1801 von Thénard (*Traité Chim.*, 6. Aufl., 3, 158) vorgeschlagen, von Brechot u. Lesbur zuerst in Toulouse benutzt, später in größerem Maßstabe von Roard in *Clichy* eingerichtet; nach diesem Orte häufig bezeichnet; auch *Trommelverf.* genannt. — Man trägt fein ge-

mahlenes PbO allmählich unter Rühren in [sd.] verd. Essig bis zur Sättigung (17° bis 18° Bé.) ein, klärt und reinigt (z. B. von Cu) die Lauge, leitet in die auf 3 Mol. PbO 2 Mol. $C_2H_3O_2$ enthaltende Fl. CO_2 [bis zur beginnenden sauern Rk. (Lackmuspapier), F. KALKOW (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 400)], zieht die $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. vom Bleiweiß ab, sättigt wieder mit PbO, leitet von neuem CO_2 hindurch usf. — CO_2 muß, namentlich zuletzt, langsam und darf nur so lange eingeleitet werden, bis der Nd. einen gelblichen Ton annimmt. W. SMITH u. W. ELMORE (*Engl. P.* 5501, 28. 3. 1891). CO_2 wird durch Verbrennen von Holzkohle oder Koks erzeugt, Kalköfen oder Quellen [am Laacher See, *Chem. Ztg.* **10**, (1886) Nr. 72] entnommen. Es wird durch Einleiten in Na_2CO_3-Lsg. von andern Gasen gereinigt. G. H. OZOUF (*Engl. P.* 1498, 16. 6. 1864); auch bei BARRESWIL (*Bull. soc. chim.* [2] **4**, (1865) 129). — Die basische Acetatlsg. tropft auf Schwämme oder Leinwand. J. MULLINS (*Engl. P.* 9501, 27. 10. 1842). — Das PbO wird vorher geglüht, um beigemengtes Pb möglichst vollständig zu oxydieren und PbO_2 (in roher Nitritglätte bis zu 8 %) zu zers. Die Neutralität nach Einleiten des CO_2 wird [nach PFUND (*Dingl.* **216**, (1875) 336)] durch 1%ige $HgCl_2$-Lsg. ermittelt, die bei noch vorhandener Basizität einen weißen Nd. gibt. $PbSO_4$ kann aus der Nitritglätte oder durch einen SO_3-Gehalt des CO_2 in das Bleiweiß gelangen. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1674). — CO_2 als Gas oder in Lsg. wirkt im geschlossenen oder offenen bewegten Gefäß, J. SADLER (*Engl. P.* 4524, 3. 1. 1821); auf die 75° w. Lsg. von 30 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, 63 PbO, 400 Wasser, J. CHISHOLM u. M. H. BELLEMOIS (*Engl. P.* 7895, 6. 12. 1838); im Gemenge mit Dampf. CH. FLUDE (*Engl. P.* 8166, 20. 7. 1839). Ausführung des Verf. im Zentrifugalapp.: L. LABOIS (*Engl. P.* 9526, 5. 6. 1891). — Unter Druck. Die $Pb_2O(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und CO_2 werden gleichzeitig und in regelbaren Mengen in ein mit Rührer versehenes Gefäß gedrückt. G. H. OZOUF (*Engl. P.* 1748, 19. 7. 1860). Das CO_2 wirkt unter 0.7 kg/qcm Druck auf das mit CO_2-W. durchgerührte basische Bleiacetat. E. WALLER u. C. A. SNIFFIN (*Engl. P.* 7631, 22. 4. 1892). Das unter Druck stehende CO_2 tritt in einem mit Fl.-Widerständen ausgestatteten Rohr zu der aus einem Vorratsgefäß eingedrückten Bleilsg. [s. a. unter $PbCO_3$, S. 455] und bewirkt oder befördert deren Strömen. GEBR. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 173105, 3. 11. 1904). S. dazu O. WENTZKI, DEUTSCHES BLEIWEISS-KARTELL, KALKOW (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 2253; **24**, (1911) 209, 400, 782, 1020); G. HAUSER, WULTZE (*Farbenztg.* **16**, (1911) 1214, 1331). Die basische Bleiacetatlsg. wird nach oben gesprüht. N. C. COOKSON (*Engl. P.* 708, 19. 2. 1876).

Ausgangsstoffe. — [S. a. oben.] — Die $Pb(C_2H_3O_2)_2$- oder $Pb(NO_3)_2$-Lsg. wird aus Pb_2O,xH_2O (Einw. von W. auf Bleipulver) dargestellt. W. MARRIOTT (*Engl. P.* 3322, 8. 11. 1872). Acetatlösungen. Auf die Lsg. von Bleiglätte in $(NH_4)C_2H_3O_2$ (20%ig. Lsg.), R. W. E. MAC IVOR (*Engl. P.* 10426, 18. 7. 1888), wirkt CO_2 im geschlossenen Gefäß mit Rührer, MAC IVOR, F. A. DARLINGTON, G. PAUL u. J. ALLAN (*Engl. P.* 6815, 23. 4. 1889), unter Umlauf der Fl. im Löse- und Fällgefäß. MAC IVOR u. W. SMITH (*Engl. P.* 16093, 10. 10. 1890). Der Nd. besteht nur aus basischem Salz und ist nicht durch Verunreinigungen (Cu, Fe) mißfarben, wenn unvollständig gefällt wird. W. SMITH u. W. ELMORE (*Engl. P.* 19323, 27. 11. 1890). Das $(NH_4)C_2H_3O_2$-Filtrat wird nach Entkupfern wieder benutzt. SMITH u. ELMORE (*Engl. P.* 19784, 4. 12. 1890). Die Lsg. wird aus dem Gemisch von 5%ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$- und $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. durch Lösen von PbO [Pb_3O_4?] hergestellt und vor dem Einleiten des CO_2 auf 80° erhitzt. O. HAMILTON (*Engl. P.* 22460, 25. 11. 1895). Man leitet in die durch Kochen von $Mg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. von D. 1.11 bis 1.15 mit PbO erhaltene Lsg. CO_2, wodurch fast sämtliches Pb als rein weißes amorphes basisches Carbonat von bedeutender Deckkraft fällt, löst in der Lauge wieder PbO usf. KUBEL (*Arch. Pharm.* **230**, (1892) 176). — Man röstet karbonatische Erze in geschlossenen Retorten nicht über 370°, laugt mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und drückt das beim Rösten abgesaugte CO_2 ein. J. A. PHILLIPS (*Engl. P.* 642, 15. 3. 1861). Bleiglanz wird bei schwacher Rotglut geröstet, mit h. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. ausgezogen und die Lauge bei 50° mit CO_2 gefällt. Der Laugerückstand ($PbSO_4$) wird in Alkalihydroxyd oder Ammoniumacetat gel., die Lauge mit Alkalicarbonat gefällt. A. HONMAN u. V. VULLIEZ (*Engl. P.* 8022, 9. 5. 1891).

Fällen.* — *Mit Ammonium- oder Alkalicarbonaten. — Basische Bleiacetatlsg. wird mit den Carbonaten des K, Na oder NH_4 versetzt. Waschen unter Druck. TH. R. SEWELL

(*Engl. P.* 7736, 14. 7. 1838). Man behandelt Pb (zweckmäßig federiges) nacheinander mit Essigsäure und h. Luft, nochmals mit verd. Essigsäure und fällt das Gemenge von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Pb_2O(C_2H_3O_2)_2$ durch Alkalicarbonat. E. W. DAHL (*D. R.-P.* 64183 u. *Engl. P.* 8161, 12. 5. 1891). Bleioxyde werden mit $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. (9.5 T. NH_3 auf 100 T. PbO) erhitzt, so lange NH_3 entweicht. Die Lsg., in der $^1/_3$ des Pb als $PbCO_3$, $^2/_3$ als $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ sind, wird mit $(NH_4)_2CO_3$ gefällt. R. HAACK (*D. R.-P.* 133425; *J. B.* 1902, 656). Die $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. wird auf die basische Bleiacetatlsg. gesprüht, auch unter Druck und bei höherer Temp. J. H. NOAD u. S. Z. DE FERRANTI (*Engl. P.* 20239, 26. 10. 1893). Man erhitzt carbonathaltige Erze mit wss. $(NH_4)C_2H_3O_2$, kondensiert $(NH_4)_2CO_3$ und fällt damit die Acetatlsg. E. WALLER (*D. R.-P.* 74132, 27. 7. 1893; *Engl. P.* 22294, 21. 11. 1893). Festes wasserfreies Na_2CO_3 wird auf einmal zu der etwa sd. gesättigten Lsg. von PbO in wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gegeben. C. WHITE u. J. W. PATTERSON (*D. R.-P.* 269557, 9. 8. 1912). Die Lsg. oder Aufschwemmung von $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ wird mit festem $NaHCO_3$ gefällt. H. J. B. CONDY (*Engl. P.* 1095, 14. 3. 1881; 1693, 18. 1. 1884). — *Fällen mit $PbCO_3$.* — Man gibt zu $PbCO_3$ [Darst. S. 455] unter Rühren die Lsg. von 15 T. fein zerriebenem PbO in der Lsg. von 25 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$ in 125 bis 150 W., läßt absetzen und preßt scharf. J. LÖWE (*D. R.-P.* 42307, 13. 4. 1887). Dieselbe Lsg. kann zum Nachbehandeln von gewöhnlichem Bleiweiß, das viel norm. Carbonat enthält, dienen. LÖWE (*D. R.-P.* 45259, 27. 1. 1888). — *In Ggw. von Kolloiden.* — Diese sollen die Deckkraft erhöhen. Man mahlt Pb mit W. zu einer „Milch", gibt zu 20 T. 160 T. W. mit je 1 T. Essigsäure von 40° Bé. und Glycerin, schüttelt in 48 Stdn. zeitweise und leitet CO_2 ein. R. MATTHEWS u. J. NOAD (*Engl. P.* 20891, 17. 11. 1892; etwas abgeändert in *D. R.-P.* 76231, 20. 1. 1893). Man mahlt PbO trocken oder naß, schüttelt 50 kg mit 14 Essigsäure (1.038), 14 Glycerin (1.240) und 104 W., läßt absetzen, leitet in die Fl. CO_2, wäscht mit W., verd. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. und W., filtriert und trocknet. R. MATTHEWS (*Engl. P.* 7129, 10. 4. 1894). Die Vorzüge des Prod. betont J. O. HANDY (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, (1899) 232). Der Zusatz der Kolloide (Gelatine, Leim, Gummis, Zuckerarten) zur Lsg. kann in weiten Grenzen schwanken. J. FRÖLICH (*D. R.-P.* 178983, 8. 11. 1905). — *In Aufschwemmung* von PbO in Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wird CO_2 geleitet, SEWELL; von PbO in Bleisalzlsgg. ZD. PESKA (*D. R.-P.* 158309, 5. 6. 1903).

2. Aus Alkaliplumbitlsg. — Durch CO_2 oder $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$ usw., P. SPENCE (*Engl. P.* 2427, 22. 9. 1865; *Chem. N.* **14**, (1866) 148); durch CO_2 bei 80°. S. O. COWPER-COLES (*Engl. P.* 14137, 25. 6. 1898).

3. Aus basischem Bleinitrit. — Man führt ein Gemisch von O (Luft) und CO_2 (h. Verbrennungsgasen) in $Pb(NO_2)_2$-Lsg., die zerkleinertes Pb bedeckt. O. EYCKENS (*D. R.-P.* 39755, 5. 1. 1886). Aus basischer oder normaler [hydrolysierter] Bleinitratlsg. Aus ersterer durch CO_2, CH. BUTTON u. H. G. DYAR (*Engl. P.* 7521, 23. 11. 1837). Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ durch Na_2CO_3, J. HEMMING (*Engl. P.* 7207, 13. 10. 1836), im Verhältnis 157 : 93 T., V. P. LAGRANGE (*Engl. P.* 2142, 19. 8. 1865); durch K_2CO_3, zweckmäßig mit Dampf. CL. DELAFIELD (*Engl. P.* 301, 31. 1. 1866). Man fügt k. gesättigte h. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (z. B. aus rohem Pb durch Oxydieren, Lösen in HNO_3 und Reinigen durch fein verteiltes Pb) zu überschüssiger k. gesättigter h. Na_2CO_3- oder K_2CO_3-Lsg. CHEM. A. ELECTROL. SYNDICATE, O. J. STEINHART u. J. L. F. VOGEL (*Engl. P.* 6655, 26. 3. 1896). Aus $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3 und NaOH. G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893). Man erhitzt $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl mit Erdalkali- oder Alkalicarbonat oder $MgCO_3$ und leitet das sublimierende $(NH_4)_2CO_3$ in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. H. WILCOX (*Engl. P.* 13202, 7. 7. 1894). Man mahlt $Pb(NO_3)_2$ mit $CaCO_3$ in Ggw. von W. oder behandelt im Drehfaß unter Einpressen von CO_2 unter 46,5 Atm. H. L. PATTINSON (*Engl. P.* 8627, 10. 9. 1840 [I]). $Pb(NO_3)_2$, W., MgO und $MgCO_3$ werden unter Rühren erwärmt. E. LAMPE

u. L. Preuss (*D. R.-P.* 140489, 9. 1. 1902). Man sättigt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit CO_2, setzt überschüssiges NaOH zu und wäscht mit $Ca(OH)_2$-W. unter Rühren. P. Brown u. B. Young (*Engl. P.* 1411, 22. 6. 1858).

4. $PbCl_2$-Lsg. und Carbonate. — Durch irgend ein Ammoniumcarbonat, G. Robinson (*Engl. P.* 88, 12. 1. 1860); $(NH_4)_2CO_3$, besser in Ggw. von NH_3. W. Gossage (*Engl. P.* 1963, 30. 8. 1855). Durch $CaCO_3$ unter Zusammenmahlen, wie nach (3). Pattinson (I). Gesättigte $PbCl_2$-Lsg. und überschüssiges wss. $Mg(HCO_3)_2$. Im Nd. etwa vorhandenes Chlorid wird durch Zusammenreiben mit Alkalihydroxyd und Waschen entfernt. H. L. Pattinson (*Engl. P.* 9102, 24. 9. 1841).

5. Aus basischem Bleitartrat. Man kocht 1 bis 2%ige Alkalitartratlsg. mit PbO und leitet CO_2 in die Lsg. J. S. Mac Arthur (*Engl. P.* 9655, 17. 5. 1894; *D. R.-P.* 83826, 7. 4. 1895). Die nicht bis zum Sdp. erhitzte Tartratlsg. wird mit NH_3 versetzt. J. S. Mac Arthur (*Engl. P.* 9775, 17. 4. 1897). — 6. Aus basischem Bleilaktat. Man löst PbO in Milchsäure bis zur stark alkal. Rk., leitet CO_2 bis zur Neutralität ein und benutzt die Lsg. wieder. E. R. Blundstone (*Engl. P.* 8820, 12. 5. 1900). — 7. Aus aminosauren Bleisalzen fällt Bleiweiß durch CO_2 (im Gegensatz zu der Acetatlsg.) quantitativ. Man kocht PbO oder eine andere Bleiverb. mit einer Aminosäure oder dem bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern entstehenden Gemisch und leitet k. oder h., unter gewöhnlichem oder Überdruck CO_2 ein. H. Franzen (*D. R.-P.* 244509, 10. 3. 1911). — 8. Lsg. von fein verteiltem Pb oder PbO in angesäuertem A. oder Aldehyd, auch in Ggw. von W. CO_2 als Gas oder fl. Unter Druck und Rühren. Die Verteilung des Bleiweißes soll feiner, die Farbe weißer als aus wss. Lsg. sein. F. J. Corbett (*Engl. P.* 10370, 6. 6. 1900; *D. R.-P.* 139709, 8. 6. 1900). App.: Corbett (*Engl. P.* 11337, 3. 6. 1901).

Nachbehandlung. — Zur Erhöhung der D. wird das basische Carbonat wiederholt mit neuen Mengen basischer Bleiacetatlsg. zusammengebracht und mit CO_2 behandelt. Th. Cr. Sanderson (*Engl. P.* 6324, 10. 3. 1897; *D. R.-P.* 97107, 30. 4. 1897). [S. a. S. Löwe, S. 446.] — Fällungsbleiweiß wird zur Erhöhung der Deckkraft wiederholt mit verd. [basischer] Bleinitrat- oder -acetatlsg. behandelt, B. J. White (*Engl. P.* 6683, 18. 4. 1891); wird mit 1% Pb_2O versetzt, das an der Luft allmählich in Carbonat übergeht und den Oelverbrauch des Bleiweißes herabsetzen soll. Das schwarze oder graue Suboxyd wird erhalten, indem man in Ggw. von W. und Luft Pb in einem sich schnell drehenden viereckigen Behälter abschleift oder $PbCO_3$ oder Bleiweiß in einer teilweise geschlossenen Retorte erhitzt. J. C. Martin (*D. R.-P.* 3550; *Engl. P.* 1300, 4. 4. 1877; 1054, 18. 3. 1879).

β^6) *Elektrochemische Verfahren.* — Durch Elektrolyse einer Säure oder einer Salzlsg. mit Pb oder einer Bleiverb. als Anode wird ein Bleisalz oder auch $Pb(OH)_2$ erzeugt und dieses außerhalb oder in der Zelle in Bleiweiß übergeführt. — Wird bei der Elektrolyse CO_2 im Überschuß eingeleitet, so entsteht leicht $PbCO_3$, das aber durch PbO, W. und etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$ [vgl. S. 444] in gutes Bleiweiß umgewandelt werden kann. L. Falk (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 588). Der Zutritt des CO_2 muß sehr genau geregelt werden. An der Kathode fällt umso weniger Pb, je verdünnter der Elektrolyt ist, der genügenden Vorrat an $[CO_3]''$ haben muß. Bei D_{qm} 100 Amp. und mehr löst sich die Pb-Anode unregelmäßig. Cu statt Pb als Kathode setzt die Spannung herab. C. F. Carrier jr. (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 5, (1904) 231). Werden die Kathoden aus einem Metalloxyd (z. B. CuO, das als Paste auf Cu-Drahtnetz aufgetragen wird) hergestellt, so scheidet sich an ihnen kein Schwammblei ab, kann also durch sein Abfallen nicht das $Pb(OH)_2$ oder Bleiweiß verunreinigen. CuO geht bei der Elektrolyse in Cu über. Elektrolyt ist $NaC_2H_3O_2$, $NaClO_3$ oder $NaNO_3$. W. Hartmann (*D. R.-P.* 139068, 21. 10. 1900). — Das Prod. steht dem Kammerbleiweiß an Güte nach. P. Beck (*Chem. Ind.* 30, (1907) 276).

$\beta^{6,a}$) *Gesonderte Fällung.* — Die Anodenlauge wird mit ZnO und CO_2 gefällt. C. Hoepfner (*Engl. P.* 17745, 23. 9. 1895). — 1. Elektrolyt eine Säure. Man elektrolysiert verd. HNO_3, Essigsäure, H_2SO_4, HCl, Oxal-, Wein- oder Citronensäure mit Werkblei als Anode, scheidet Ag als unl. Verb. oder elektrol. ab, fällt $Pb(OH)_2$ und leitet CO_2 ein. C. A. Stevens (*Engl. P.* 16098, 22. 9. 1891); D. v. Kyte (*Am. P.* 459946, 22. 9. 1891). Elektrolyt 3%ige HNO_3. D_{qm} 90 bis 100 Amp. [Verf. mit reinem Pb als Anode s. (3) unter $\beta^{6,b}$).] Nicolaieff (*Franz. P.* 222215, 8. 6. 1892; *Monit. scient.* [4] 7, (1893) *Brevets*, 91). 300 ccm HNO_3 werden mit 2 l W. verd. D_{qm} 100 Amp. Ist der Elektrolyt gesättigt und scheidet sich Pb in feinen Kristallen an der Kathode ab, so entfernt man die Elektroden und das Ag aus dem Schlamm, neutralisiert gerade mit NaOH und leitet CO_2 ein. Ausbeute $^2/_3$ des gebildeten Hydroxyds. C. A. Stevens (*D. R.-P.* 68145, 23. 9. 1891; *Elektrot. Z.* 13, (1892) 442; *Z. angew. Chem.* 1893, 304). — 2. Ammonium- oder Alkalinitrat als Elektrolyt. Das Bleihydroxyd wird mit CO_2 oder Alkalicarbonat behandelt: $(NH_4)NO_3$. 1 Amp./qdm; 0.3 bis 0.8 Volt. 45°. Zeitweises Umkehren des Stroms, um das Pb von der Kathode zu lösen. Abziehen des mit Pb gesättigten Elektrolyten. Einleiten von CO_2. S. O. Cowper-Coles (*Engl. P.* 22023, 5. 10. 1906). [Ueber $(NH_4)NO_3$ als Elektrolyt s. a. unter (6).] Wagerechte Anordnung der Elektroden. Man läßt das $Pb(OH)_2$ an der Luft oder in CO_2 trocknen. A. B. Browne (*Am. P.* 496109 u. *Engl. P.* 8345, 25. 4. 1893). $NaNO_3$-Lsg. von 10° Bé. Senkrechte Anoden aus Pb, Kathoden aus Cu. Diaphragmen. Der Anolyt (dessen D. so niedrig gehalten wird, daß sich kein basisches Salz bilden kann, oder dem zu demselben Zweck ein Oxydationsmittel zugesetzt wird) und der Katolyt werden durch verschiedenen Druck oder eine strömende Fl. getrennt gehalten, gesondert abgezogen und gemischt. Das abfiltrierte $Pb(OH)_2$ wird mit wss. Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ behandelt. Das Verf. soll verschiedene Vorzüge besitzen und ein Bleiweiß mit 15 bis 20% größerer Deckkraft als das gewöhnliche liefern. A. B. Browne (*Engl. P.* 14988, 7. 7. 1896); Browne u. Chaplin (*Am. P.* 551361, 17. 12. 1895; 555232, 25. 2. 1896). Beschreibung: R. P. Williams (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 835; *Eng. Min. J.* 61, (1896) 471; *Elektrochem. Z.* 3, (1896/7) 74); H. Weyer (*Elektrochem. Z.* 2, (1895/6) 259). Zwischen Anoden- und Kathodenraum ist eine $NaNO_3$-Lsg. Dem Anolyten wird HNO_3 zugefügt. E. D. Chaplin (*Am. P.* 906102 u. 906104, erteilt 8. 12. 1908; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 124). Besteht die Anode aus Ag, Cu usw. enthaltendem Pb oder Erz, so erhält der Elektrolyt, um die B. unl. basischer Salze zu hindern, einen Zusatz von NaCl oder $NaClO_3$. Man reinigt den Anolyten durch Cu, dann Blei. Chaplin (*Am. P.* 906103). Man führt Alkalinitratlsg. in die Kathodenzelle von unten, in den davon durch ein fast flüssigkeitsundurchlässiges Diaphragma geschiedenen Anodenraum von oben ein und zieht oben NaOH, unten $Pb(NO_3)_2$ ab. A. M. Söderlund (*Schwed. P.* 8626, 30. 4. 1897). — 3. Natriumchlorid als Elektrolyt: B. von $PbCO_3$. Behandlung mit $NaHCO_3$. Man erzeugt elektrol. NaOH und Bleioxychlorid, verwandelt letzteres durch einen Teil des ersteren in $Pb(OH)_2$, dieses in $PbCO_3$ und setzt dazu $NaHCO_3$, das aus dem anderen Teil des NaOH erhalten ist. Chaplin (*Am. P.* 836177; *Chem. Ztg.* 31, (1907) II, 66). B. von $Pb(ONa)_2$. Fällen mit CO_2. Die Anodenräume enthalten mit HCl versetzte konz. NaCl-Lsg. Die Kathodenräume durchfließt wss. NaCl. Man löst PbO im NaOH unter Erhitzen und Rühren und leitet CO_2 ein. Cie. Électro-Chim. de St. Béron (*Engl. P.* 13406, 10. 7. 1893). Aehnlich Meyrueis (*Am. P.* 506518). — 4. Natriumchlorat im Elektrolyten. Chaplin [s. unter (2)]. — 5. Alkaliformiatlsg. in Zellen mit Diaphragma. Fällen der Anodenlauge mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$. F. W. Morris, J. R. Raine, J. Kerr u. C. McLachlan (*Engl. P.* 24865, 9. 11. 1907). — 6. Ammonium- oder Alkaliacetat als Elektrolyt: $(NH_4)C_2H_3O_2$. Diaphragma. Kathode Pb oder C. Die Bleiacetatlsg. fließt ständig von den Zellen ab zu einem Mischgefäß, in das CO_2 gedrückt wird. J. H. Noad (*Engl. P.* 3832, 3. 3. 1891). 10%ige $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. [mit 8% Eisessig, *Franz. P.* 220607, 10. 7. 1892] oder $(NH_4)NO_3$ (in welchem Falle die Kathode CuO enthalten muß). D_{qm} 40 Amp. (1 Volt). Das entstehende NH_3

wird durch CO_2 in $(NH_4)_2CO_3$ übergeführt und dieses mit der Anodenlauge, die erhitzt werden kann, gemischt. S. Z. DE FERRANTI u. J. H. NOAD (*Engl. P.* 6009, 28. 3. 1892; 23572, 21. 12. 1892; *D. R.-P.* 69044, 5. 4. 1892; *Lum. él.* 52, (1894) 327). Man zieht die Anodenlauge häufig ab, erhitzt und mischt mit fein verteilter $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. (durch Kochen von $(NH_4)C_2H_3O_2$ mit PbO und Behandeln des NH_3 mit CO_2 in Türmen) unter starkem Rühren, auch unter Druck. Man kann auch aus Essigsäure und PbO zunächst normales, dann basisches Acetat darstellen. FERRANTI u. NOAD (*Engl. P.* 20239, 26. 10. 1893; *D. R.-P.* 81362, 30. 3. 1894). Man elektrolysiert $NaC_2H_3O_2$-Lsg. zwischen Pb-Elektroden mit Diaphragma, pumpt den Katolyten durch einen Koksturm, in dem ihm CO_2 entgegenströmt, und dann zum Kathodenraum zurück. Das Bleiweiß wird vom Boden der Zelle nach einem Absetzbehälter abgezogen. Das an $PbCO_3$ arme ist amorph, das reiche kristallinisch. R. M. HARRINGTON für E. A. SPERRY (*Am. P.* 1308948; *Chem. Met. Engng.* 21, (1919) 255).

$\beta^{6,b}$) *Fällung im Elektrolyseur.* — Der Elektrolyt enthält sowohl Salze, die das anodische Pb lösen, als auch solche (seltener CO_2), die das Bleiweiß fällen. Letztere können auch erst bei der Elektrolyse gebildet werden. — 1. Essigsäure Elektrolyt. In ein galvanisches Element aus Pb, C und Essigsäure wird CO_2 geleitet. E. H. C. MONCKTON (*Engl. P.* 3509, 12. 10. 1874). — 2. Natriumacetat-Lsg. (5%ig) mit etwas Na_2CO_3. Kathoden aus Cu. Schnelles Durchleiten eines Gemenges von 20 T. Luft mit 1 T. CO_2. Ausbeute 96.75%. [S. a. Darst. (3), (4).] CARRIER (230). Aus $NaC_2H_3O_2$ und Na_2CO_3 ausschließlich im Anodenraum. Katolyt W. oder NaOH. Der das Bleiweiß in Schwebe enthaltende Anolyt wird dauernd in eine Kläranlage, aus ihr die klare Fl. in einen Carbonisator und zurück zum Anodenraum gepumpt. CL. P. TOWNSEND (*Engl. P.* 21502, 7. 10. 1904; *D. R.-P.* 172939, 13. 12. 1904). — 3. Ammonium- oder Alkalinitrat Lösungssalz: Während der Elektrolyse von $(NH_4)NO_3$ (oder $(NH_4)C_2H_3O_2$) und $(NH_4)_2CO_3$ wird CO_2 eingeblasen. T. D. BOTTOME (*Am. P.* 414935, 12. 11. 1889; *Engl. P.* 400, 9. 1. 1891). Bei reinem Blei als Anode [bei unreinem s. (1) unter $\beta^{6,a}$)] nimmt man 5 bis 10%ige Lsg. von $KNO_3.NaNO_3$ oder $(NH_4)NO_3$. D_{qm} 100 bis 110 Amp. NICOLAIFF. Elektrolyt ist $(NH_4,Na)NO_3$. Das CO_2 wird eingeleitet oder im Elektrolyten erzeugt. J. B. TIBBITS (*D. R.-P.* 54542 u. *Engl. P.* 18076, 12. 11. 1889). Man elektrolysiert mit CO_2 gesättigte 5% KNO_3 und 5% $(NH_4)NO_3$ enthaltende Lsg. mit $D_{A,\,qcm}$ 1.5 Amp. unter fortwährendem Einleiten von CO_2, wäscht etwas und trocknet. MANENT (*Franz. P.* 211073, 30. 1. 1891). Elektrolyt umlaufende $(NH_4)NO_3$- und $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. Von den abwechselnden Elektroden wird in die hohlen Kathoden h. W. oder Dampf geleitet. Das Bleiweiß fällt gleich nach der B. durch Trichter am Boden aus den Zellen hinaus. H. C. WOLTERECK (*Engl. P.* 2382, 2. 2. 1899). Unter 25°. Mehr als 5%ige Lsg. des Nitrats oder Acetats von NH_4 oder K oder $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl, durch Bicarbonat alkal. gemacht, durch CO_2 regeneriert. Spannung bei $(NH_4)NO_3$ oder $(NH_4)C_2H_3O_2$ 0.7 Volt, bei den Alkalisalzen 4 Volt. H. C. WOLTERECK (*Engl. P.* 19179, 19. 8. 1897; *Am. P.* 589801, 7. 9. 1897). S. a. OWENS unter (7). — 4. Natriumsulfit Lösungssalz. Elektrolyt 5%ige Lsg. von 1 T. Na_2SO_3, 40 $NaC_2H_3O_2$ und etwas Nitrat zur Unterstützung des Lösens. D_{qm} 100 bis 200 Amp. Aus dem Acetat entsteht CO_2. RICHARDS u. ROEPPER (*Am. P.* 644779). Beim Durchleiten eines Gemenges von 5 T. Luft und 1 T. CO_2 entsteht überwiegend $PbCO_3$ in 91.81% Ausbeute; Verlust großenteils durch Abscheidung von Bleischwamm an der Kathode. CARRIER (230). — 5. Thiosulfat-Gemisch im Elektrolyten. BOTTOME. — 6. Natriumchlorid als Elektrolyt. Man elektrolysiert umlaufende 1%ige NaCl-Lsg. bei 15° zwischen Pb-Elektroden mit höchstens 2 Amp./qdm (5 Volt), kehrt, um das polarisierende $Pb(OH)_2$ von den Elektroden zu lösen, den Strom

zeitweise um, leitet CO_2 ein und trocknet das abgezogene Bleiweiß bei höchstens 50°. Weniger vorteilhaft kann es auch außerhalb des Elektrolyseurs erzeugt werden. Anw. von Wechselstrom bedingt eine höhere Spannung. SYNDICAT POUR L'EXPLOITATION DES INVENT. DU PROF. OETTLI (*Franz. P.* 328490; *Engl. P.* 12713, 5. 6. 1903). Das entstehende $PbCl_2$ wird durch gleichzeitig anwesendes $NaNO_3$ in Oxychlorid übergeführt und dieses mit Alkalicarbonatlsg. gefällt. E. D. CHAPLIN u. H. G. HALLOPAN (*Am. P.* 675555; *Chem. Ztg.* 25, (1901) 544). — 7. Natriumchlorat Lösungssalz. Man elektrolysiert die $1\frac{1}{2}$ bis 2%ige Lsg. von $\frac{2}{3}$ T. $NaClO_3$ und $\frac{1}{3}$ Na_2CO_3 zwischen Pb-Elektroden, C. LUCKOW (*D. R.-P.* 99121, 4. 12. 1894; 105143, 4. 9. 1895 [II]); die $1\frac{1}{2}$%ige Lsg. von 80 $NaClO_3$ und 20 Na_2CO_3 zwischen Anoden aus Weichblei und Kathoden aus Hartblei mit D_{qm} 50 Amp. (2 Volt) unter Aufrechterhaltung einer schwachen Alkalität und vorsichtigem Zuführen von W. und CO_2. W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 484). In den Anodengerüsten aus platiniertem Hartblei befindet sich Bleistaub oder PbO, in den Kathodengerüsten aus Weich- oder Hartblei $PbCO_3$. Sollte dieses während der Elektrolyse nicht die nötige Menge CO_2 liefern, so wird noch CO_2 eingeleitet. LUCKOW (II). Das Verf. ist gut, BORCHERS; dürfte techn. kaum bessere Ergebnisse als das Bottomesche liefern. E. RONCO (*Ind. électrochim.* 2, (1898) 38). Ausführung in Dellbrück: A. ZUCKER (*Pharm. Z.* 44, (1900) 22). Die Arbeitsbedingungen ergeben (wie auch die von WOLTERECK) nicht den besten Nd. Größe der Teilchen 0.002 mm, wie auch bei den (nicht elektrisch erzeugten) Handelsproben, gleich der durch langsame Fällung bei dem Mischverf. [s. (5) bei β^4), S. 444] erhaltenen. OWENS (486, 487). Verfährt man (a) nach BORCHERS und leitet ein Gemenge von 5 T. Luft und 1 CO_2 durch den Elektrolyten, so erhält man, indem sich die Anode mit 97.72 [oder 92.72]% Ausbeute löst, mit 97.71 [92.71?]% Ausbeute im wesentlichen $PbCO_3$. Das basische Salz entsteht (b) bei $1\frac{1}{2}$%iger Lsg. von 90% $NaClO_3$ und 10 Na_2CO_3 sowie einem Gemisch von Luft und CO_2 aus 20:1. Spannung 2.1 Volt (in 50 Min. 2.8) bei Cu als Kathode. Die anodische Stromausbeute wird 99.67% und die an $Pb_3(OH)_2(CO_3)$ 98.43%. Zusatz von $NaNO_3$ scheint die lösende Wrkg. des $NaClO_3$ zu verbessern. CARRIER JR. (230). Die Spannung ist z. B. bei Verw. einer Kathode aus Pb 1.6 Volt, Cu 1.35, Fe 0.6. Die Konz. des Lösungssalzes muß die größte Leitfähigkeit ergeben, das Fällungssalz genügend dissoziiert sein. Der Elektrolyt enthält 7% $NaClO_3$ und 0.011% Na_2CO_3, das durch Einblasen von CO_2 ständig zu erneuern ist. Etwa 1.3 Volt bei 15°. ELEKTROCHEM. IND. G. m. b. H. (*D. R.-P.* 99121, 13. 5. 1897; Zusatz zu 91707); O. C. u. H. H. STRECKER (*Engl. P.* 26919, 26921 u. 26923, 17. 11. 1897; *Electr.* 41, (1898) 17; *Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 132; 9, (1903) 455). Bei Aenderung der Gesamtkonz., sowie der relativen Mengen der einzelnen Salze werden in einer $1\frac{1}{2}$%ig. Lsg. mit 15% Na_2CO_3 gute Ausbeuten an Bleiweiß erhalten, während bei 40% Na_2CO_3 die Spannung bald auf 7 Volt steigt und die Anode sich mit einem fest haftenden Ueberzuge von $PbCO_3$ und PbO_2 überzieht. Bei 60% Na_2CO_3 steigt die Spannung plötzlich auf 10 Volt; die Anode mit mit $PbCO_3$, PbO_2, etwas PbO und Pb_3O_4 bedeckt. Die Ausbeute beträgt 48%. Sie wird Null, wenn kein indifferentes oder Lösungssalz mehr zugegen ist. A. ISENBURG (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 275). Die Elektroden werden wie im Bleisammler angeordnet. Holzstäbe dienen als Rührer und zum Abschaben des Bleiweißes. RIBAN (*J. Pharm. Chim.*, 15. 5. 1898). Man elektrolysiert 1- bis 2%ige Lsg. von 90 bis 95% $NaClO_3$ und 5 bis 10 Na_2CO_3 mit $D_{A,qm}$ 25 bis 75 Amp. (1 bis 3 Volt) zwischen Anoden aus Weichblei und Bleischwamm in kathodischen Pb-Gerippen mit Filtertuchumhüllung, zieht während der Elektrolyse aus den Filterkathoden überschüssiges NaOH ab, leitet CO_2 ein und führt das Na_2CO_3 dem Elektrolyten zu. B. HUICK (*D. R.-P.* 230826, 24. 1. 1909).

Anders färben kann man das Bleiweiß, wenn man dem Elektrolyten Farbstofflsgg. zusetzt oder die Anode teilweise aus einem gefärbte Verbb. gebenden Metall herstellt oder mit ihm legiert. J. B. TIBBITS (*Engl. P.* 2060, 30. 1. 1894; *D. R.-P.* 80779, 22. 2. 1894).

$\beta^{6,c}$) *Aus kathodisch zerstäubtem Blei.* — Man taucht in K_2CO_3-Lsg. als Anode ein Pb-Blech und etwa gleich tief als Kathode einen Bleistreifen, der längs an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr befestigt ist, bläst durch dieses Luft ein und leitet gleichzeitig CO_2 in die Lsg. Der Luftstrom hindert das Zusammenballen und Absetzen des verstäubten Pb [über dieses s. S. 57 und Nachtrag dazu] und oxydiert es, zusammen mit dem Anoden-O. Bei 12 Volt und 0.5 Amp. liefert 1 Amp.-Stde. 0.25 g gutes Bleiweiß. Im großen könnte man Rauchgase benutzen, wird aber wegen des hohen Aufwandes an el. Energie nicht wirtschaftlich arbeiten. G. Bredig u. F. Haber (*Ber.* **31**, (1898) 2743).

γ) *Eigenschaften.* — S. a. g^3) [S. 434/5]. — Weiße (techn. auch schwach gelblich oder rötlich getönte), erdige, dichte und schwere M. mit hoher Deckkraft. Vgl. W. Stein (*Dingl.* **137**, 128; *J. B.* 1855, 860). Sowohl das aus Dämpfen als das aus Lsgg. dargestellte besteht aus nicht kristallinischen durchsichtigen runden und ovalen Kügelchen, 0.00025 und selten 0.00075 bis 0.001 mm groß; die des Niederschlagsbleiweißes sind etwas größer und durchsichtiger als die des holländischen und Kammerbleiweißes. Hochstetter. In dem Nd. aus Bleiessig durch CO_2 sind nur höchst kleine Körner und selten ebenfalls höchst kleine Kristalle wahrzunehmen. Otto (*Lehrb.*, 3. Aufl., II, 3, 340). Die wechselnden Bedingungen bei der Darst. nach (5) unter β^4) haben keinen Einfluß auf die Größe der Teilchen (durchschnittlich 0.0015 mm), die meist abgerundet und immer (u. Mk.) durchsichtig sind. Owens. Die Deckkraft wächst in demselben Verhältnis wie die Dichte. Stein (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 276). Sie wächst mit kleiner werdendem Korn, Sacher (I, 1262); ist kleiner als die von Zinkweiß, das aber größere Schichtdicke verlangt. J. L. Breton (*Ann. Chim. Phys.* [7] **30**, (1903) 554). — D. etwa 6.4 bis 6.5; schwankt nach Darst., G. Hauser (*Farbenztg.* **26**, (1921) 2914); bei elektrol. sehr klein. Erhöhung durch bedeutenden Druck, z. B. zwischen gegeneinander gepreßten Walzen. W. Hartmann (*D. R.-P.* 141883, 21. 10. 1900). — Hyroskopizität: C. P. van Hoeck (*Farbenztg.* **19**, (1914) 2017).

Licht, Luft, Wärme. — Wird im Dunkeln etwas gelblich, beim Belichten wieder weiß. Meister (*Farbenztg.* **16**, (1911) 711). — Die Witterung veranlaßt ein Kalkig- oder Kreidigwerden der Anstriche; nicht, wenn Oxydfarben beigemischt werden. H. A. Gardner (*J. Franklin Inst.* **173**, (1912) 73). — Temp.-Aenderungen wirken (auf Oelanstriche) ungünstiger als auf Zinkweiß und Lithopon. Breton. Die Abgabe von H_2O dauert von 120° bis 212°; die bei 171° beginnende von CO_2 ist bei 212° erst zum kleinern Teil vollendet. W. A. Davis u. C. A. Klein (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, (1907) 848). Holländisches bis 105° gewichtsbeständig; wird bei 155° wasserfrei; beginnt bei 183° CO_2 abzugeben. Phillips (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, (1852) 165). Bei höherer Temp. entsteht Pb_3O_4. [Näheres S. 205.]

Sauerstoffverbindungen. — Einw. von H_2O s. bei der von CO_2. — PbO kann [bei Ggw. von W.], auch mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als Kontaktkörper, nicht in eine stärker basische Verb. überführen. L. Falk (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 568). [S. dagegen $PbCO_3$, S. 461.] — *Stickstoffverbindungen.* — KNO_3- und $NaNO_3$-(starker Ueberschuß)-Lsgg. greifen beim Kochen (5 Stdn.) nicht an. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 508). Mauersalpeter wirkt (in Oelanstrichen) nicht so stark wie auf Zinkweiß und Lithopon. Breton. — *Schwefelverbindungen.* — H_2S schwärzt [altbekannt], führt (von dem in W. aufgeschwemmten Bleiweiß) nur das $Pb(OH)_2$ (also ohne Entw. von CO_2) bei gewöhnlicher Temp. unvollkommen [vgl. $Pb(OH)_2,PbS,4PbCO_3$], gegen 90° vollständig, das $PbCO_3$ nur zu einem kleinen Teil (6.8 %) infolge Hydrolyse in PbS über. J. F. Sacher (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 647 [1]). Die Schwärzung des mit Oel angeriebenen Bleiweißes verschwindet am Licht, E. Täuber (*Techn. Mitt. f. Malerei* **1906**, Heft 6); höchst wahrscheinlich nur bei Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit. Sacher (I, 648). [S. a. unter g^3, β).] Die Zers. geht unter Entw. von CO_2 weit und ist bei Kammerbleiweiß (das teilweise kristallinisch ist) geringer als bei den auf k. Wege gewonnenen Sorten.

FALK (938). Die verhältnismäßig kräftige Einw. ist auf die Ggw. kleiner Mengen $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zurückzuführen, das im Kammerbleiweiß in der Regel nur in Spuren vorhanden ist. SACHER (I, 1263). Auch fl. H_2S färbt sofort schwarz. E. BECKMANN u. P. WAENTIG (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 58).

Halogenverbindungen. — HFl greift (mit Oel angeriebenes) schneller an als Zinkweiß und Lithopon. BRETON. — L. in sehr verd. HCl (0.15 bis 0.25 %ig.) proportional der Konz. Im Magen [s. a. P. PH. BEDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 610; *J. B.* **1894**, 666)] ist die Löslichkeit umgekehrt proportional der Menge der Proteinnahrung. THOMASON (*Sprechsaal* **43**, (1910) 325). NH_4Cl-Lsg. löst das $Pb(OH)_2$. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 382). L. in konz. $MgCl_2$-Lsg. unzers. Die Lsg. wird beim Verd. alkal. H. HOF (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1078). Mit $MgCl_2$-Lsg., D. 1.16, entsteht schon in der Kälte gel. $Pb_3Cl_2(CO_3)_2$ neben $Mg(OH)_2$. Letzteres löst sich zu Magnesiumoxychlorid, aus dem W. $Mg(OH)_2$ abspaltet (Rotfärbung von Phenolphthalein). In der Siedhitze und durch k. $MgCl_2$-Lsg., D. 1.3, entsteht $PbCl_2$. H. HOF (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 785; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 45). [Die letztere Angabe widerspricht der ältern. Sollte D. 1.3 nicht ein Druckfehler und verdünntere $MgCl_2$-Lsg. als D. 1.16 gemeint sein, vielleicht D. 1.03? PETERS.]

Kohlenstoffverbindungen. — CO_2 führt in Ggw. von W. in saures Salz [S. 462], bei kräftiger Einw. allmählich in $PbCO_3$ über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 326). Schon der CO_2-Gehalt der Luft muß im Prinzip zu dieser Umwandlung ausreichen gemäß den Gleichgewichtsbedingungen der Rk. $3PbCO_3 + K_2CO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Pb_3(OH)_2CO_3 + 2KHCO_3$. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 827). — Basische Bleiacetatlsg. gibt in gewöhnlicher Temp. beim Schütteln langsam $Pb(OH)_2$ an das Bleiweiß (wie auch an $PbCO_3$) ab. Dadurch kann dessen Gehalt an CO_2 von 12.0 bis 16.3 % CO_2 auf 10.1 bis 10.3 sinken. Bei derselben Temp. hängt der Umfang der Rk. ab von der Basizität der Lsg., von dem verfügbaren $Pb(OH)_2$ in ihr, von dem Verhältnis der reagierenden Stoffe und von der Dauer der Einw. Die Rk. wird vollständig nur bei überschüssigem basischen Bleiacetat, weil sich ein Gleichgew. einstellt, das durch das Verhältnis der Basizität der Lsg. zu der des festen Carbonats bestimmt ist. Ist dieses ein Gemenge von normalem und basischem, so kann das Gleichgew. in beiden Richtungen beliebig gestört werden durch weitern Zusatz der Lsg. von normalem oder von basischem Bleiacetat. EUSTON (383). — A., Benzol, Toluol, CS_2 wirken (auf mit Oel angeriebenes völlig trocknes) nicht, wohl aber Aether. BRETON. — Rohrzuckerlsg. löst das $Pb(OH)_2$ nicht. EUSTON (382). — Leinöl vereinigt sich innig mit Bleiweiß [alte Tatsache]; entzieht nassem das W. Wirksam ist wohl die Absättigung der freien Fettsäuren des Oels durch $Pb(OH)_2$. MEISTER. Bleiweiß mit kleinen Teilchen nimmt viel weniger Oel auf als solches mit größern; die Farbe aus dem erstern ist besser als aus dem letztern. Gleichmäßigkeit in der Größe der Teilchen ist nicht notwendiger Weise ein Vorteil für die Verwendung als Farbe. OWENS (487). Mit Oel angeriebenes Bleiweiß erfährt beim Lagern eine geringe Abnahme des Verhältnisses $PbO : CO_2$ (z. B. von 7.64 auf 7.21). DAVIS u. KLEIN. In Leinöl aufgeschlämmtes Bleiweiß gibt bleihaltige Dämpfe nur während der ersten 2 Tage ab. HERMAN (*J. Pharm. Chim.* [7] **19**, 453; *C.-B.* **1919**, IV, 725). Durch H_2S geschwärztes Bleiweiß wird am Tageslicht nur bei gleichzeitigem Zutritt von Feuchtigkeit wieder weiß. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 648). Wirksam sind die Zwischenoxydationsprodd. der trocknenden Oele, die PbS in $PbSO_3$ oder $PbSO_4$ überführen. Dies geschieht, wenn auch viel langsamer, bei frischen Anstrichen sogar im Dunkeln. E. TÄUBER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1126). — *Physiologische Wirkung* s. S. 152.

δ) *Zusammensetzung.*

			HOCHSTETTER.	MULDER.		SMITH.	PHILLIPS.	
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$3PbO$	669	86.32	86.26	86.45	86.12		86.44	86.19
$2CO_2$	88	11.35	11.50	11.53	12.06	11.29	11 60	11.56
H_2O	18	2.33	2.26	2.14	1.88	2.22	2.15	2.28
$3PbO,2CO_2,H_2O$	775	100.00	100.02	100.12	100.06		100.19	100.03

I. Mittel aus 4 Analysen von Bleiweiß, nach dem französischen und holländischen Verf., teils in großen, teils von HOCHSTETTER selbst dargestellt; II. Mittel aus 2 Analysen von holländischem und von deutschem Kammer-Bleiweiß; III. Mittel aus 3 Analysen, von einem englischen, einem holländischen und einem von STRATINGH auf besondere Art dargestellten; IV. Mittel von 2 Analysen von Kremser und Offenbacher Weiß (nach dem deutschen Kammerverf.); V. Mittel aus 4 Analysen von gutem, nach dem holländischen Verf. dargestellten; VI. Mittel aus 4 Analysen von einem nach diesem oft entstehenden leichteren, weniger gut deckenden Bleiweiß. HOCHSTETTER u. LINK (*Ann.* **46**, (1843) 232) analysierten bei 100° getrocknetes Bleiweiß; MULDER (*Ann.* **33**, (1840) 242) auf 130° erhitztes, wobei es 0.23 bis 0.34% hygroskopisches W. verlor; PHILLIPS in der Leere neben H_2SO_4 getrocknetes. S. a. die Analysen von PFAFF und BISCHOF (*Schw.* **53**, (1828) 119; *J. prakt. Chem.* 7, (1836) 172) sowie F. HOFMANN (*Z. Pharm.* **1853**, 187). — Bleiweiß aus Brimsdown, wahrscheinlich nach BISCHOFF, mit 85.42% PbO, 12.27 CO_2, 2.31 H_2O, P. BECK (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 277); nach (5) unter β^4) 86.33, 86.36, 86.32 PbO (vollständig gebunden), SACHER (I, 1262); nach den Verff. unter β^6, ^{b}) (2) 80.74 u. 80.73 PbO, (4) 78.28 u. 78.18, (7^a) 78.89 u. 78.74 (also überwiegend $PbCO_3$), (7^b) 80.84 u. 80.81. CARRIER JR. (231). — Gutes soll 30 bis 25% $Pb(OH)_2$ und 70 bis 75 $PbCO_3$ enthalten. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 327). — Ein englisches fand PHILLIPS nach 6PbO, $5CO_2$, H_2O, ein anderes nach 4PbO, $3CO_2$, H_2O zusammengesetzt. — Unter 27 Proben von in holländischen Fabriken 1853 bis 1858 dargestelltem Bleiweiß enthielten zwei 2, zehn 2½, sieben 3 und acht 4 Mol. $PbCO_3$, auf 1 Mol. $Pb(OH)_2$. MULDER (*Scheikund. Verhandl. en Onderz.*, 1. Deel, 2. Stuck, Onderz. 69).

„Sandiges" holländisches kann bis 5% und mehr $PbCO_3$ enthalten. EUSTON (202). Die Beimengung von $PbSO_4$ oder Phosphat soll nicht über 1% betragen (Rückstand beim Lösen von 1 T. in 2 T. HNO_3 und 4 W.). PHARMAKOPÖE-KOMMISSION DES AP.-VER. (*Arch. Pharm.* [3] 24, (1886) 945). Graurötliches lieferte 2.25% in 20%ig. Essigsäure unl. Rückstand mit SiO_2, $PbSO_4$ und Fe_2O_3. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* **212**, (1874) 223). — HOCHSTETTER fand kleine Mengen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$, MULDER Spuren in dem Bleiweiß von STRATINGH, sonst nicht; LINK im Kremserweiß keine Spur. Holländisches, Kremser, englisches und Bleiweiß von STATINGH wiesen Spuren von $PbSO_4$ und $PbCl_2$ auf, holländisches auch kleine Mengen Pb und PbS. MULDER. — Käufliches enthielt bis 22.8% $CaCO_3$. P. HAMBERGER (*Pharm. Z.* **43**, (1898) 806).

Das Gemisch mit $BaSO_4$ geht als *Bleiweißfarbe.* Statt mechan. zu mengen, setzt man in W. aufgeschwemmtes $PbSO_4$ mit $Ba(OH)_2$ um und leitet CO_2 ein. G. v. ROCKENTHIEN (*D. R.-P.* 171460, 7. 5. 1904). — Ueber das sog. *sublimierte Bleiweiß* s. S. 291.

h) *Zwischen $Pb(OH)_2$,$2PbCO_3$ und $PbCO_3$ liegende Körper.* α) 7PbO,$5CO_2$,H_2O [?]. — Zus. mehrerer Proben von MULDER untersuchten holländischen Bleiweißes [s. oben].

β) 4PbO,$3CO_2$,H_2O [?]. — Wie α). MULDER. — Läßt sich aus gewöhnlichem dest. W., das mit Pb in Berührung war, abfiltrieren. F. CLOWES (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 46). — Aus sd. Lsgg. gleicher Mol. Na_2CO_3 und $Pb(NO_3)_2$, letzteres in 10 T. W., oder aus verdünnteren k. Lsg. — Geht bei 150° in γ) über. H. ROSE (*Pogg.* **84**, (1851) 59).

γ) 5PbO,$4CO_2$,H_2O [?]. — Wie α). MULDER. — Aus β) in Lsgg. von 150°. — Liefert bei 200° β). ROSE.

δ) 6PbO,$5CO_2$,H_2O [?]. — Zus. eines von PHILLIPS untersuchten englischen Bleiweißes [s. oben]. — Eine Zus. zwischen δ) und ε) haben folgende Prodd.: 1. Man verreibt gleiche Mengen $Pb(C_2H_3O_2)_2$,$3H_2O$ und Na_2CO_3,$10H_2O$ innig, bis das Gemenge fl. geworden ist (keine Entw. von CO_2), wäscht mit W. durch Dekantieren und saugt ab. — 2. $Pb(NO_3)_2$ an Stelle von $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Dicht. Gut als Farbe brauchbar. — Gef. nach (1) 84.5% PbO, 14.2 CO_2, 1.1 H_2O, 15.4 Glühverlust; nach (2) 84.6 PbO, 15.4 Glühverlust. K. FEIST (*Arch. Pharm.* **247**, (1909) 443).

ε) 7PbO,$6CO_2$,$2H_2O$ [?]. *Bzw.* $Pb(OH)_2$,$6PbCO_3$,H_2O [?]. — Findet sich in mancher *Bergkreide.* R. KRŽIŽAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* **8**, 173; *C.-B.* **1905**, I, 1571). — Aus den Lsgg. gleicher Mol. Na_2CO_3 und $Pb(NO_3)_2$, letzteres in 10 T. W., in der Kälte. ROSE.

ζ) 8PbO,$7CO_2$,xH_2O [?]. — In sd. Lsgg. wird wenig Na_2CO_3 zu einem großen Ueberschuß von $Pb(NO_3)_2$ gesetzt. Verfährt man umgekehrt, so entsteht im wesentlichen $PbCO_3$. — Gef. 11.23% PbO, 87.69 $PbCO_3$, 1.10 H_2O. PHILLIPS.

A³. *Normales Bleicarbonat.* $PbCO_3$. a) *Kristalloid.* — Außer $PbCO_3$ ist wohl [vgl. Einw. von PbO] das kristallinische Polymere $(PbCO_3)_2$ mit ringförmiger Bindung anzunehmen. L. FALK (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 938).

α) *Vorkommen.* — In der Natur als *Bleispat*, *Weißbleierz* oder *Cerussit*; amorph als *Bleierde*. [S. a. S. 430.] — *Neubildungen* von Cerussit in alten Bleischlacken von Poullaouen (Finistère), L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 275); als kristallinische Rinde an Gewehrkugeln, die 23 Jahre lang im Freien gelegen hatten, W. G. BROWN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 377); in Kriställchen auf römischen Münzen (von Alexander Severus, 205 bis 234). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 175). Entsteht [oder basisches Carbonat?] bei Zers. von Bleimedaillen. F. RATHGEN (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 825). — *Niederschlagsbleiweiß* [S. 437, 444 ff.] besteht häufig im wesentlichen aus dieser Verb. [S. a. Darst. (13) und (15) unter β).]

β) *Bildung und Darstellung.* β¹) *Aus Blei und festen Bleiverbindungen.* — 1. Auf einem Bleiblech, das (a), mit Pt umwunden, in eine konz. Lsg. von Na_2CO_3 und $CuCO_3$ taucht, bei sehr langsamem Zutritt von Luft in 7 Jahren. BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, (1852) 29). Elektrol. Darst. mit Na_2SO_3 und $NaC_2H_3O_2$ oder $NaClO_3$ und Na_2CO_3 als Elektrolyt. CARRIER. [Siehe S. 449, 450.] — 2. Aus PbO und CO im geschlossenen Rohr bei 200°, indem ein Teil des PbO unter Red. CO_2 bildet und dieses sich mit einem andern Teil vereinigt. Aehnlich wird Pb_3O_4 umgewandelt, aus dem zunächst PbO entsteht. Auf PbO_2 wirkt CO bei 100° nicht, auch nicht CO_2, letzteres auf Pb_3O_4 bei 200° nicht. C. R. A. WRIGHT u. P. A. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 542). — 3. PbO_2 wird mit Oxalsäure zusammengerieben. BÖTTGER. — 4. Aus PbS durch sd. W. im Extraktionsapp. unter Einleiten von CO_2. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **54**, (1915) 335, *Fußnote*). — 5. Aus PbS und wss. $NaHCO_3$. H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **63**, (1866) 1). — 6. $PbSO_4$,$PbCl_2$ oder $PbBr_2$ wird mit überschüssiger Na_2CO_3-Lsg. geschüttelt. Bei 25° ergeben sich die Gleichgew.-Konstanten von Na_2CO_3 mit Na_2SO_4 1.0 (1.2) $\times 10^{-2}$, mit NaCl 1.2 (1.0) $\times 10^{-4}$, mit NaBr 3.5 (2.7) $\times 10^{-4}$, aus der ersten $[PbCO_3]:[PbSO_4] = 0.1$ (ber. aus den Löslichkeiten 0.08), d. h. die Rk. ist zu Ende, wenn etwa noch 1 % des ursprünglichen Na_2CO_3-Gehalts der Lsg. vorhanden ist. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 106). [S. a. S. 303, 304.] Mit 0.1 n. Na_2CO_3-Lsg. bei 18° entstehen zunächst $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ und danach $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$, erst bei $PbSO_4$-Ueberschuß zuletzt fast vollständig $PbCO_3$. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 830 [I]; *Arb. Kais. Ges.-Amt* **45**, (1913) 149 [II]; *Umsetzungen schwerlösl. Bleisalze mit wss. Lsgg. kohlensaurer Alkalien, Berlin* **1913**). — 7. $NaHCO_3$-Lsg. (0.1 n. bei 18° liefert sehr weitgehend $PbCO_3$ nach $PbSO_4 + 2NaHCO_3 \rightleftharpoons PbCO_3 + CO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$ mit der Gleichgew.-Konstanten $[CO_2][SO_4'']:[HCO_3']_2 = 58$ (unter Vernachlässigung der unvollständigen Ionisation), wenn das CO_2 unter nicht allzu geringem Druck im Rk.-Raum bleibt. AUERBACH u. PICK (I; II, 152). — 8. Aus Pb(OH)Cl und aus $Pb_2Cl_2CO_3$ in Ggw. von W. durch lange Einw. von CO_2; bei kürzerer, wenn diese Verbb. sich erst aus der Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und NaCl bilden neben jenen Verbb. Läßt man langsam CO_2 andauernd in einen Kolben in den Raum über einer Lsg. von 20 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 1 l W., zu der die Lsg. von 2 g NaCl gefügt, und die filtriert ist, strömen, so bilden sich an den Gefäßwänden und auf der Fl.-Oberfläche bald glänzende Kristalle von Pb(OH)Cl (Laurionit). Nach einiger Zeit gesellen sich ihnen solche von $Pb_2Cl_2CO_3$ (Phosgenit) zu. Dann verschwindet Pb(OH)Cl an den Stellen, auf die CO_2 am meisten wirkt, allmählich, und auf $Pb_2Cl_2CO_3$ setzen sich kleine Kristalle von $PbCO_3$ ab mit o{111} und m{110}, die nach m verzwillingt sind. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 194). — 9. Aus wenig $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ (1 g) und 0.25 n. $^1/_2 Na_2CO_3$-Lsg. (180 ccm). Durch zweitägiges Schütteln bei 18° quantitativ. [Im übrigen s. $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, S. 436.] AUERBACH u. PICK (II, 122). — 10. Aus $PbCrO_4$ oder $PbO,PbCrO_4$ [Näheres bei diesen] und Na_2CO_3-Lsg. in Ggw. erheblicher Mengen $NaHCO_3$ oder durch dieses in schlechter Ausbeute. AUERBACH u. PICK (I, 830; II, 188, 177, 175).

β^2) *Aus Bleisalzlösungen* und CO_2 oder überschüssigem Alkalicarbonat. — 11. Aus $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)_2CO_3$, BERZELIUS (*Pogg.* 47, (1839) 199); immer, sowohl (a) bei 0° als auch (b) bei 40°. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 87). Völlig rein: Man digeriert die Lsg. von käuflichem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei 40° bis 50° mit sehr dünner Bleifolie in einem Bleikessel, bis Cu und Ag völlig abgeschieden sind, filtriert, gießt in H_2SO_4 enthaltendes W., wäscht das $PbSO_4$, zers. es durch ein Gemisch von $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3, wäscht das $PbCO_3$, führt einen Teil davon durch vorsichtiges Erhitzen im Pt-Tiegel in PbO über, kocht den andern mit einer zum Lösen unzureichenden Menge verd. HNO_3, fällt aus dieser sd. Lsg. Spuren von Fe durch allmähliches Eintragen von PbO, filtriert sd. und gießt in überschüssiges wss. $(NH_4)_2CO_3$. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1843) 295). Man trägt 100 ccm 15 %ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in 100 ccm 5 %ige $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. ein, die mit CO_2 gesättigt ist, wäscht den weißen schweren fein kristallinischen Nd. mit CO_2-W. frei von NH_3 und trocknet über H_2SO_4 im Vacuumexsikkator, M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 403); bei 100°. AUERBACH u. PICK (II, 117). Künstlicher Cerussit entsteht, wenn $(NH_4)_2CO_3$ sich aus Harnstoff bildet, bei dessen Erhitzen mit verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. im geschlossenen Rohr auf 140° in einigen Stunden, neben Hydrocerussit [S. 434]. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 103, (1886) 1090; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 82). — 12. Man setzt in der Siedhitze $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zu Na_2CO_3-Lsg., bis sie im Ueberschuß ist. Der Nd. enthält außer $PbCO_3$ (99.12 %) noch 0.69 % PbO und 0.29 H_2O. Er weist 94.13 $PbCO_3$, 5.15 PbO, 0.59 H_2O auf, wenn Na_2CO_3 zu $Pb(NO_3)_2$ gefügt wird, bis alkal. Rk. eintritt. Bei wenig Na_2CO_3 ist er nach A^2, h, ζ) [S. 453] zusammengesetzt. PHILLIPS. Der Nd. aus sd. Lsg. enthält etwas Na_2CO_3. BERZELIUS. Der nach A^2, h, ε) entstehende Nd. geht bei 100° bis 150° unter Verlust von H_2O und Aufnahme von CO_2 in einen sich der Zus. $PbCO_3$ nähernden über. ROSE. In der Kälte aus $Pb(NO_3)_2$, wenn die Na_2CO_3-Lsg. 0.19 oder 0.2 Aeq./l CO_2 enthält, bei längerm Stehen. [Vgl. S. 430.] STRÖMHOLM (II, 5, 6). [S. a. Darst. (14).] Bei der Umsetzung (Na_2CO_3 in 400 Mol. W.) entstehen +6110 cal., sodaß mol. Bildungswärme aus den Elementen +169.8 WE., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 44). [S. a. unter γ).] Beim allmählichen Diffundieren sehr verd. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und K_2CO_3 in reines W. in Kristallen. [Näheres bei $PbCrO_4$.] A. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 122; 89, (1854) 39). — 13. Aus verd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch CO_2 kristallinisch. H. ROSE. Die Lsg. muß 0.2 n. bei (a) 20°, (b) 50°, (c) 100° oder (d) 2 n. bei 100° sein. [Im übrigen siehe $3PbO.2CO_2,H_2O$, S. 435.] ALTMANN (225). CO_2 unter Druck bildet aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. im wesentlichen diese Verb. GEBR. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 174024, 12. 6. 1904). — 14. Aus wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch $(NH_4)_2CO_3$, BETTE, mit darauf folgendem vielfachen Waschen, K. FEIST (*Arch. Pharm.* 247, (1909) 444); durch K_2CO_3. MULDER. Aus der Lsg. von 50 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ oder 43.6 $Pb(NO_3)_2$ in 250 bis 300 W. durch allmählichen Zusatz von 28 festen $NaHCO_3$ oder von 8 Na_2CO_3 in 8 W. und darauf 9 bis 10 festem $NaHCO_3$. J. LÖWE (*D. R.-P.* 42307, 13. 4. 1887). — 15. Aus der Lsg. von basischem Bleiacetat durch CO_2 bis zur schwach sauren Rk. und zum zweiten Sinken des spez. Gew.; bequem und leicht, im Großen billig. So lange die Lsg. noch basisch reagiert, bis zur Neutralität, fällt A^2, g) [S. 444]. Dann wird die $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu $PbCO_3$ und Essigsäure zers. und A^2, g) durch CO_2 unter B. von H_2O in $PbCO_3$ übergeführt, während die Essigsäure A^2, g) neutralisiert und $PbCO_3$ löst, bis ein Gleichgew. erreicht ist. Dementsprechend sinkt die D. der basischen Acetatlsg. bis zur Neutralisation, steigt wieder bis zu einem Höchstwert und sinkt von neuem bis zum Gleichgew. Beschleunigt durch Druck [statt CO_2 auch dieses enthaltende Gase, L. FALK (*D. R.-P.* 241005, 23. 6. 1909)]. In beiden Fällen kristallinischer Nd., der sich leicht filtrieren und waschen läßt. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 568). — 16. Bleiformiatlsg. (10 ccm 5 %ige) wird im geschlossenen luftleeren Rohr (45 ccm Inhalt) 75 Std. auf 175° erhitzt. Es entwickeln sich 72.3 ccm H und 31.9 CO_2 (ob CO zweifelhaft). J. RIBAN

(*Compt. rend.* **93**, (1881) 1024 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 110 [II]). Aus Bleiformiatlsg. (elektrol. aus Alkaliformiat) durch $(NH_4)_2CO_3$. J. W. MORRIS, J. R. RAINE, J. KERR u. C. MC LACHLAN (*Engl. P.* 24865, 9. 11. 1907).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Kann (entgegen $Pb(OH)_2$) nicht in bestimmter Kristallform gefällt werden. Die meist eiförmigen Teilchen sind u. Mk. durchsichtig und bestehen wahrscheinlich aus kleinen Kristallen. Die Größe der Teilchen wird (im Gegensatz zu $Pb(OH)_2$) durch Temp. und Konz. wenig beeinflußt (am größten, mit 0.002 mm Durchmesser aus n./4 und n./8 Lsg. bei 20°, 0.0016 bei 98°; 0.00125 aus n.-Lsg. bei 20°, 0.0008 bei 98°). R. ST. OWENS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 25, (1914) 479, 487; *J. Phys. Chem.* **18**, (1914) 461). Kristallinisch oder amorph. FALK (938). Sowohl das reine als das techn. (Niederschlagsbleiweiß) bilden u. Mk. rhombische Kristalle (vorwiegend {110}, {111}, {010}). J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1263). Nach (12) weißes Pulver aus sehr kleinen sechseckigen Tafeln. PHILLIPS. Die durch Umsetzen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Na_2CO_3 erhaltenen mkr. Kristalle bilden ein unregelmäßiges Netz; die aus $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2CO_3 erhaltenen vorwiegend sternförmigen lagern sich allmählich zu Körnern zusammen. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 327). Nach (13) mkr. rhombische Kristalle von prismatischem Habitus. ALTMANN. Krist. (künstlicher Cerussit) bildet sich nach (1, a), (4), (5), (8), (11) [kurze quarzähnliche Bipyramiden, BOURGEOIS (1090)], (12), (16) [rhombische sechsseitige Prismen, RIBAN (1026)] unter β) und nach BOURGEOIS (1089) in mehrere mm langen quer gestreiften Nadeln aus amorphem gefällten bei vier- bis fünfmaligem, mit langsamen Abkühlungen abwechselndem Erhitzen von 0.5 g mit 2 g $(NH_4)NO_3$ und 20 ccm W. auf 150° bis 180° im geschlossenen Rohr. Daneben entsteht ein hydratisches Carbonat, wohl Hydrocerussit [S. 434]. BOURGEOIS (1090). — Natürlicher Cerussit und künstlicher rhombisch bipyramidal; 0.6102 : 1 : 0.7272. An künstlichen Kristallen wurden beobachtet m{110}, b{010}, q{021}, o{111}, oft Zwillinge nach {110}. An den z. T. sehr flächenreichen natürlichen Kristallen sind dieselben Formen die häufigsten. (100) : (110) = *31° 23'; (001) : (101) = 49° 51'; (001) : (011) = 35° 52'; (012) : (0$\bar{1}$2) = 39° 45'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 110° 40'; (111) : ($\bar{1}$11) = 87° 42'; (111) : 1$\bar{1}$1) = 49° 59 ½'; (001) : (111) = 54° 14'. KOKSCHAROW. Häufig (pseudohexagonale) Zwillinge und Drillinge nach {110} seltener {130}. Deutliche Spaltbarkeit nach {110} und {021}. — Von den Kristallen der Gaeta-Grube, Comersee, erhalten einige ein nicht häufiges Aussehen durch die große Entw. der drei Pinakoide. Meist Kontaktzwillinge nach {110}, häufig auch den Quarzkristallen ähnliche und X-förmige aus zwei nach {010} tafelförmigen, einander vollkommen durchdringenden Einzelkristallen. Einige Zwillinge zeigen ein Hauptindividuum mit eingeschalteten zahlreichen abwechselnd polysynthetischen Zwillingslamellen. Nicht selten Drillinge, vereinzelt ein Vierling. E. REPOSSI (*Atti Milano* **43**, (1904) 422; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 72). Pseudomorphosen [s. P. W. JEREMÉJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] **18**, 104; *Z. Kryst.* 7, (1883) 637)] nach Bleiglanz (PbS) und Anglesit ($PbSO_4$), aus denen es sich bildete; auch [H. A. MIERS (*Miner. Mag.* **11**, (1897) 263; *N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 395)] nach Lanarkit ($PbO,PbSO_4$). S. auch aus Phosgenit. C. H. WARREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **16**, (1903) 337). — Isomorph mit Aragonit, Strontianit, Witherit und KNO_3. — Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst. Leipzig* **1908**, II, 210). Zusammenstellung der Literatur und Formen bei P. F. HUBRECHT (*Z. Kryst.* **40**, (1905) 149, 179).

Deutschland: Seltene Formen an den Kristallen der Grube Friedrichssegen. G. SELIGMANN (*N. Jahrb. Miner.* **1880**, I, 129). Zwillinge von der Grube Diepenlinchen bei Stolberg. A. DANNENBERG (*Z. Kryst.* **18**, (1890) 64). Säulen- und tafelförmige oft verzwillingte Kristalle von Rheinbreitbach und Honnef. E. KAISER (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 36). — *Früheres Oesterreich*: Zwillinge von Miers. J. L. BARVIŘ (*Ber. Böhm. Ges.* **1900** u. **1901**; *N. Jahrb. Miner.* **1902**, I, 173; **1903**, II, 23). Der immer an Bleiglanz gebundene Cerussit von Miers ist verschieden alt. Der ältere bildet große braune bis weiße Kristalle auf Bleiglanz und

Quarz. Der jüngere ist kleiner, mehr nadelförmig, oft wasserhell, auf Quarz, Baryt, Pyromorphit, Limonit, seltener auf Bleiglanz. Säulenförmige Kristalle besonders auf Limonit; z. T. auf Malachit, oft außen in Bleiglanz umgewandelt. Pyramidale oder domatische Kristalle hauptsächlich auf Flußspath; grau, braun, selten heller. Tafelförmige Kristalle oft in Zwillingen. Häufig spießig; bisweilen tropfsteinartig und ähnlich der Eisenblüte. J. Gerstendörfer (*Ber. Wien. Akad.* [I] **99**, (1890) 422). Von Kaltenegg (Steiermark). A. Sigmund (*Mitt. Naturw. Ver. Steiermark* **53**, 245; *N. Jahrb. Miner.* **1919**, II, 32). — *Ungarn:* Wasserhelle diamantähnlich glänzende und wasserhelle bis graulichweiße säulenförmige Kristalle, sehr häufig Zwillinge, aus dem Grubenfeld Péch in Unter-Telekes (Borsoder Komitat). A. Schmidt (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 546). Meist derb im Komitat Hunyad (Siebenbürgen); im Komitat Bihar (Tarkaicza) Zwillinge und Drillinge farbloser Kristalle von anderem Charakter wie die schwarzer. K. Zimányi (*Földtani Közlöni* 22, (1892) 267; *N. Jahrb. Miner.* **1894**, I, 269; *J. Kryst.* **36**, (1902) 252). — *Rußland:* Von Nagolnij Krjasch (Donetz-Becken); aus den Rakal'schen Gruben (Südural). J. Samojloff (*Mater. z. Geol. Rußl.* **23**, (1906) 1; *Verh. russ. miner. Ges.* [2] **38**, (1900) 313; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 196; **1902**, II, 347). Vom Riddersk (Altai). L. Stibing (*Trav. Soc. Natur. St. Pétersb.* **34**, (1903) Prot., 41, 53; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, II, 20). Von Syrjanowsk (Altai). P. Jeremejeff (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] **36**, (1899) Prot. 12; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, II, 179). — *Schweden:* Von der Silbergrube Kallmora bei Norberg. 10 Typen von Zwillingen. K. Johannsson (*Geol. Fören.* **14**, (1892) 49). — *Belgien:* Von Moresnet, auf einer Zinkspatstufe; von Villers-en-Fayne, vergesellschaftet mit Baryt. H. Buttgenbach (*Ann. soc. géol. Belg.* **24**, (1898/99) 57; **25**, (1899/1900) 49; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, I, 192). — *Frankreich:* Kristalle von La Croix aux Mines (Dept. des Vosges). H. A. Miers (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 598). Von der Grube Pacandière bei Roanne (Loire), honiggelb; von Roure (Pontgibaud). F. Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 35, 41; *N. Jahrb. Miner.* **1893**, II, 247; **1894**, I, 23). — *Spanien:* Von der Grube Sta. Eufemia, Prov. Cordoba. O. Mügge (*N. Jahrb. Miner.* **1882**, II, 18; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 544). Zwillinge von pfeilspitzenähnlichem oder herzförmigem Habitus. A. Osann (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 264). — *Italien:* Von Ansonzo (Prov. Bellemo), auf Bleiglanz. G. R. Negri (*Atti Ist. Venet.* [4] **7**, (1889) 24; *Riv. Min.* **4**, (1889) 41; *N. Jahrb. Miner.* **1891**, I, 9). Die farblosen, weißen oder grünlichen Kristalle des Lausetto (der Gessotäler) sind tafelförmig, pseudohexagonal oder nadelförmig. L. Colomba (*Boll. Soc. geol. ital.* **23**, (1904) 393; *Z. Kryst.* 42, (1907) 86; *N. Jahrb. Miner.* **1906**, I, 349). Von Traversella. L. Colomba (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1905) 636). Von Laorca. E. Artini (*Riv. Min.* **26**. (1901) 58; *N. Jahrb. Miner.* **1902**, II, 203). Von den Galmei-Lagerstätten des Val Seriana, Gemeinde Gorno. E. Artini (*Atti soc. ital. sci. natur.* **35**, (1896); *N. Jahrb. Miner.* **1898**, I, 39). Von Valdaspra (Toskana) reiskornartige Kriställchen auf zersetzten Zinkerzen, zusammen mit Aurichalcit und Malachit. G. D'Achiardi (*Proc. verb. Soc. Tosc. Sci. nat.*, 14. 3. **1897**; *N. Jahrb. Miner.* **1898**, I, 439). Aus *Sardinien:* Von der Grube Nelida tafelförmige Kristalle mit gelbem PbO auf zers. Bleiglanz oder sehr kleine flächenreiche auf Drusen im Zinkspat. C. Riva (*Atti dei Linc.* [5] **6**, (1897) 421; *N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 24). Von Malfidano. F. Millosevich (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) 153; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, I, 363). Zwillinge und Viellinge von Monteponi und San Marco. P. F. Hubrecht (*Z. Kryst.* **40**, (1905) 147). Von Sarrabas. E. Tacconi (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) 72; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 498). Cerussit von Roras überzieht in Kristallhäufungen im Gemenge mit Eisenocker ganze Wände oder sitzt auf zers. Bleiglanz und Blende, begleitet von Limonit, Chalkopyrit, Cuprit und Quarz. C. Riva (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 533). Farblose, weiße oder schwärzliche kleine Kristalle, einfach oder Drillinge, nach {010} tafelförmig, neben Linarit in der Grube der Argentiera della Nurra, Portotorres. A. Pelloux (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) II, 34; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 56). — *Griechenland:* In den Bleischlacken von Laurion [vgl. S. 345, 434] größere bernsteinfarbene Kristalle auf Hydrocerussit, kleinere neben Laurionit, sehr kleine als alleinige Ausfüllung von Drusen. A. Lacroix u. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 89). Formen hier und bei A. Lacroix (*Compt. rend.* **123**, (1896) 955). Drillinge und Bleierde in Ljubija bei Prijedor (Bosnien). R. Koechlin (*Miner. Mitt.* **35**, (1921) 1). — *Afrika:* Von Djebel-Ressas (Tunis). L. Jecker (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1410; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 42). Von Mindouli (Franz. Kongo). A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 257). Von Tsumeb (Otavibezirk, Südwestafrika). Z. v. Toborffy (*Z. Kryst.* **52**. (1913) 225). Aus Willow's Grube bei Pretoria. C. A. F. Molengraaff (*Z. Kryst.* 22, (1894) 150). — *Nordamerika:* Aus der Reed Cloud-Grube (Juma Co., Ariz.) pfeilspitzenförmig durch Zwillingsbildung. L. V. Pirsson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**. (1891) 405). Von Union Bridge (Cannon Co., Md.), vergesellschaftet mit Anglesit. G. H. Williams (*John Hopkins Univ., Circ.* **10**, No. 87, 73; *N. Jahrb. Miner.* **1892**, I, 47). Aus der Judge-Grube, Black Hawk (Meagher Co., Mont.), mit andern Zers.-Prodd. des Bleiglanzes. J. H. Pratt (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, (1894) 212). Aus der Alice-Grube, Butte (Mont.), vergesellschaftet mit Linarit und Calcedonit; aus Phoenixville (Penn.), mit Anglesit. A. F. Rogers (*School Min.* **23**, (1902) 133; *N. Jahrb. Miner.* **1904**, II, 36). — *Mittel- und Südamerika:* Aus der Begoña-Grube, Cerro de San

Pedro (San Luis Potosi, Mexiko), pfeilschaftartige Zwillinge, mit körnigem Cerussit, Gips und Limonit. W. F. HUNT u. F. R. VAN HORN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **32**, (1911) 47). Aus Sta. Rosalia (Peru), mit Sammetblende. H. BUTTGENBACH (*Bull. soc. géol. Belg.* **29**, (1902) 103; *N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 175). — *Australien:* Von Broken Hill (NSW.), herzförmige Zwillinge mit gitterförmigen Drillingen, O. MÜGGE (*N. Jahrb. Miner.* **1897**, II, 79); außer Prismen und Tafeln Stalaktiten. L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* **15**, (1908) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, II, 36). Aus dem Tal Diahot (Neu-Caledonien). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **17**, (1894) 49; *N. Jahrb. Miner.* **1896**, I, 400).

Cerussit ist härter als Kalkspat (3 bis 3.5). D. 6.465, MOHS; 6.60. SMITH. (Bleierde 5.4.) — D. des gefällten 6.4277. KARSTEN. — Mol. Bildungswärme [s. a. S. 454] 166.7. W. E. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, (1875) 176); 166.6, A. COLSON (*Compt. rend.* **148**, (1909) 837); ber. aus der des $PbCl_2$ 169.5. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199). — Cerussit ist farblos, aber auch grau, gelb, braun, schwarz, selten grün oder rot; durchsichtig; diamant-, seltener fettglänzend. Die Kristalle werden von basischen Teerfarbstoffen nicht angefärbt. W. SUIDA (*Miner. Mitt.* [2] **23**, (1904) 451; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **113**, (1904) 725; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 496). Anfärbung durch Kongorot: R. MARC (*Z. physik. Chem.* **75**, 710; *C.-B.* **1911**, I, 779). Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen {010}, 1. Mittellinie die c-Achse. Brechungsindices nach SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* **43**, (1860) 120):

	α	β	γ	2V	2E
Linie B	1.7915	2.0595	2.0613	8° 22′	17° 17′
D	1.8037	2.0763	2.0780	8° 14′	17° 8′
E	1.8164	2.0919	2.0934	7° 35′	15° 55′

2E nimmt mit steigender Temp. merklich zu. Farbloser Cerussit (Friedrichssegen): Brechungsquotienten $\nu_\alpha = 2.0780$, $\nu_\beta = 2.0763$, $\nu_\gamma = 1.8037$; Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_a = 25.4$, $\varepsilon_b = 23.2$, $\varepsilon_c = 19.2$. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 919; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 419). DE. 18.58. THWING (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 286). — Cerussit: Photogramme der Interferenzfiguren. P. SÈVE (*J. Phys.* [6] **1**, (1920) 161). Im ultraroten Spektrum bei 300 μ (wie die übrigen Bleisalze) sehr hohes Reflexionsvermögen. H. TH. LIEBISCH u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1919**, 198). Sehr undurchlässig für Röntgenstrahlen. C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* **1896**, II, 931). Röntgenbild: F. M. JAEGER u. H. HAGA (*Verslag Akad. Amst.* **24**, (1916) 1410). — Das durch Kathodenstrahlen erregte Leuchten hat eine ähnliche Farbe wie das Fluorescenzlicht und zeigt keine Spur von Polarisation. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) I, 301; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 59). Weiteres: A. POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] **14**, (1905) II, 220). — Cerussit leitet el. schlecht. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 115). — Als Farbe deckt der Nd. nach (13) besser und schwärzt sich an der Luft schwieriger als das gewöhnliche Bleiweiß. Gebr. HEYL & Co. u. A. WULTZE. Die reine Verb. ist von dem sehr ähnlich zusammengesetzten Niederschlagsbleiweiß [s. die Analysen auf S. 453] physik. deutlich unterschieden, namentlich durch die niedrigere Deckkraft. SACHER (1262).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Wärmewirkung. — Glühen [gelindes im Porzellantiegel] vertreibt das CO_2. [Alte Angabe.] Zers. sich in der Leere bei 285° (Ag_2CO_3 bei 220°). A. COLSON (*Compt. rend.* **148**, (1909) 837). Cerussit zeigt bis 150° eine Spannung des CO_2 unter 30 mm, bei 250° 75 mm. Sie wächst schnell bis 300° und beträgt bei dieser Temp. nach $2^1/_2$ Stdn. bei eintretender vollständiger Zers. 2 Atm. L. JOULIN (*Compt. rend.* **76**, 1588; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, 345; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 276). Bei Atmosphärendruck in ruhender Gasschicht beginnt die Zers. (Cerussit von Mies) bei etwa 315°, Maximum der Wärmebindung 335°. Der Cerussit geht teilweise in basisches Carbonat über, für das die entsprechenden Zahlen 430° und 460° sind. K. FRIEDRICH mit L. G. SMITH (*Metall.* **9**, (1912) 409). Spuren von Feuchtigkeit erleichtern die Einstellung des CO_2-Drucks und ermöglichen die Rückbildung von $PbCO_3$ aus dem allotrop veränderten PbO bei 180°. Dissoziationsdrucke:

t^0	184	210	233	280
trockenes Salz (P_2O_5)	10	32.5	102	548
feuchtes Salz	12	33	104	

Der Atmosphärendruck wird erreicht bei 302° (durch Extrapolation) gef.), A. COLSON (*Compt. rend.* **140**, (1905) 865); 337° (aus der Dissoziationswärme = 22.6 WE., THOMSEN, ber.). O. BRILL (*Z. physik. Chem.* **57**, (1907) 736). Bei Luftzutritt kann gegen 300° krist. Pb_3O_4 [S. 205] entstehen. MICHEL.

Verhalten gegen Wasser. — Swl. in Wasser. 1 T. amorphes in 50000 T., DREVERMANN (I, 122), in 50551 T. bei mittlerer Temp. R. FRESENIUS (*Ann.* **59**, (1846) 124). Löslichkeit in wirklich (schwierig) CO_2-freiem W. (durch Rechnung korrigiert) bei 18° 0.00018 Millimol/l (0.05 mg $PbCO_3$). Die von KOHLRAUSCH und von BÖTTGER gef. Werte und die nicht korrigierten sind zu hoch. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **26**, (1907) 405, 410). Bei 19.96° Ionen-(Gesamt-)Konz. 8.0 (8.3) $\times 10^{-6}$, 1.21 (1.26) $\times 10^{-5}$, 1.26 (1.31) $\times 10^{-5}$ Aeq./l ($PbCO_3$ verschiedener Darst.); oder 1.1_1, 1.6_8, $1.7_5 \times 10^{-3}$ g/l; oder 1 g in 901, 595, 571 l Lsg. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 602). Löslichkeitsprod. 0.33×10^{-13}, PLEISSNER, korr. 1.5×10^{-13}, selbst gef. 0.33×10^{-13}, also sicher nur 10^{-13} bei 18°. AUERBACH u. PICK (II, 162). Bei 18° in 1 l 0.011 g (ber. aus der Leitfähigkeit). KOHLRAUSCH. Spez. Leitvermögen der (von CO_2 nicht völlig freien Lsg.) bei 18° $\varkappa \times 10^6 = 2$, F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 197; **50**, (1904) 356); 1.6, PLEISSNER (405); bei 19.96° 1.02 bis 1.61. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 521). Dissoziationsgrad in gesättigter Lsg. (8.5×10^{-3} Millimol $PbCO_3$) bei 18° (molare Leitfähigkeit 190) gef. etwa 80 %, in Wirklichkeit wahrscheinlich erheblich höher. PLEISSNER (405). — W. führt bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erhitzen schneller unter Entw. von CO_2 in basisches Carbonat über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 647). Hydrolyse ist bei 18° nicht merklich; bei 70° und darüber wird die Lsg. deutlich alkal., beim Erkalten wieder neutral. Der Bodenkörper bleibt selbst im sd. Wasserbad ungeändert, während beim Kochen über freier Flamme unter Luftdurchleiten $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ entsteht. Dieses bildet sich bei gewöhnlicher Temp. nicht oder nur in sehr kleiner Menge. PLEISSNER (413, 404). Es entsteht bei 30° nicht, wohl aber bei 70°, schneller beim Kochen am Rückflußkühler. SALVADORI (88). — Im W. gel. CO_2 erhöht die Löslichkeit derart, daß nach theoretischen Erwägungen, TH. PAUL, W. OHLMÜLLER, R. HEISE u. FR. AUERBACH (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **23**, (1906) 383), in gesättigter $PbCO_3$-Lsg. die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. unmittelbar proportional der Konz. des undissoziierten CO_2, umgekehrt proportional der Quadrate der HCO_3'-Konz. ist. Bei 18° findet entsprechend PLEISSNER (409):

Gehalt von CO_2 in 1 l W.			Bleigehalt der Lsg. in 1 l				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^6$
mg	Millimol		mg Pb		Millimol		
	unkorr.	korrigiert	unkorr.	korrigiert	unkorr.	korrigiert	
0.0	0.0	0.011	1.75	1.7	0.085	0.008	2.7
2.8	0.064	0.075	6.0	4.8	0.029	0.022	5.3
5.4	0.123	0.134	7.0	5.8	0.034	0.028	6.8
14.4	0.328	0.339	8.2	8.1	0.040	0.039	8.6
26.0	0.592	0.603	9.9	9.8	0.048	0.047	9.9
43.5	0.988	0.999	10.9	11.8	0.053	0.057	12.2
105.5	2.40	2.41	15.7	15.7	0.075	0.076	16.0

Die Löslichkeit des frisch gefällten in H_2CO_3 enthaltenden Lsgg. nimmt mit deren Gehalt an Pb- und an HCO_3-Ionen ab. C. A. SEYLER (*Analyst*

33, (1908) 454). $PbCO_3$ ist unl. in wss. CO_2. FR. JAHN (*Ann.* **28**, (1838) 17). L. in W. von Zimmertemp. unter Durchleiten von CO_2 zu 0.8 % bei Ggw. von 2 Vol.-% 5 %ig. Essigsäure, zu 4.6 % bei 0.5 Vol.-% Essigsäure, bei höherer Temp. wohl wie bei Abwesenheit von CO_2. ALTMANN (222). NH_4Cl erhöht die Löslichkeit in W., namentlich beim Erhitzen. [Alte Angabe.] Sie steigt bei mittlerer Temp. auf 1 T. Salz in 23450 T. W., wenn dieses neben wenig $(NH_4)C_2H_3O_2$ auch $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 enthält; noch etwas mehr, wenn neben letztern viel $(NH_4)C_2H_3O_2$ zugegen ist. FRESENIUS.

Sonstiges chemisches Verhalten. — H red. bei 325° vollständig (PbO bei 350° unvollständig), H. HÉLIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 43); im Entstehungszustande (HCl und Zn, besonders in Ggw. von Pt) schon bei gewöhnlicher Temp. schnell und vollständig. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* **6**, (1900) 227). — H_2O_2 wird katalytisch zers., nicht nur in wss. Lsg., sondern auch in Amylalkohol, Amylacetat, Isobutylalkohol, Chinolin. J. H. WALTON u. DE WITT O. JONES (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1956). — KOH in verd. Lsg. (0.1 n.) löst, starke zers. Cerussit. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **54**, (1915) 337). — NH_3 bildet in Glühhitze Bleicyanamid $PbCN_2$, das durch H_2S Cyanamid abspaltet. DEUTSCHE GOLD- U. SILBER-SCHEIDE-ANST. VORM. ROESSLER (*D. R.-P.* 139456, 7. 11. 1901). Wss. $NaNO_3$ reagiert schwach, aber deutlich. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1910**, 31). — S zers. (leichter als die Oxyde) beim Kochen mit Wasser. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 804). H_2S führt in wss. und in alkoh. Aufschwemmung in sehr kurzer Zeit in reines PbS über, FALK (938); zers. in W. aufgeschwemmtes nicht bei gewöhnlicher Temp., etwas beim Erhitzen, weil dabei durch Hydrolyse basisches Carbonat gebildet wird. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 647). Wss. Alkalisulfat wandelt, selbst beim Kochen, nicht in $PbSO_4$ um. ROSE (*Pogg.* **95**, (1855) 284). Dieses entsteht aber in der Aufschwemmung von $PbCO_3$ in Na_2SO_4-Lsg. durch CO_2, bei Atm.-Druck in geringer Menge, mehr mit steigendem CO_2-Druck. AUERBACH u. PICK (I, 830; II, 156). Unl. in wss. $Na_2S_2O_3$, RUSSELL bei C. A. STETEFELDT (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 233); l. [in konz.?] beim Verreiben zu etwa 5 % Blei. P. JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschwefligs. Natrons auf Metallsalze, Dissert. Berlin* **1885**, 25). — Fl bringt zum Erglühen; unter Gasentw. bildet sich geschm. $PbFl_2$. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 266). — L. in $MgCl_2$-Lsg., weniger als PbO, A. VOIGT (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 695); in k. Lsg., D. 1.3, ohne Zers., von etwa 80° ab unter Entw. von CO_2 und Abscheidung von basischem Magnesiumcarbonat. H. HOF (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1078). Die Lsg. in $MgCl_2$-Lsg., D. 1.16, wird beim Verd. mit W. nicht alkal. (Unterschied von $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ [S. 452]). H. HOF (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 785). — KJ scheint, selbst in konz. Lsg., frisch gefälltes feuchtes $PbCO_3$ nicht anzugreifen. [S. dagegen $Pb(HCO_3)_2$.] A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1455 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 235 [II]). — Schwarzer Fluß und KCN reduzieren zu Metall. STAS (*Bull. Acad. Belg.* **10**, (1843) 295). [Vgl. S. 28.] CO_2 beeinflußt die Einw. von W. und Na_2SO_4. [Näheres oben.] K_2CO_3-Lsg. setzt in umkehrbarer Rk. zu $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ und $KHCO_3$ um. Das Gleichgew. [Zahlen s. bei $Pb_3(OH_2(CO_3)_2$, S. 436] ist von der Gesamt-K-Konz. der Lsg. abhängig und verschiebt sich etwas mit der Temp. Bei 18° genügt ein CO_2-Druck von nur 0.12 mm Hg zur Umkehrung der Rk. Na_2CO_3 wirkt nur in den verdünntesten Lsgg. (bis 0.077 n. Gesamt-Na) wie K_2CO_3; schon in Lsg. mit 0.1 n. Na bildet sich unter bestimmten Bedingungen die etwas graugelbe Verb. $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ [s. dieses], das mit 0.25 n. $^1/_2$ Na_2CO_3-Lsg. quantitativ entsteht. AUERBACH u. PICK (I, 627; II, 117, 124, 127). Bei Ueberschuß

an $PbCO_3$ wird neben dem Doppelsalz auch $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ beständig, aber ziemlich spät, weil die B. von $Na_2Pb_2(OH)(CO)_3)_2$ aus $PbCO_3$ wesentlich schneller als aus $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ verläuft und durch Aufnahme geringer Mengen CO_2 durch die Lsg. unterstützt wird. AUERBACH u. PICK (II, 128). Verd. $NaHCO_3$ (0.1 n.) löst, auch in Ggw. von NaCl und CO_2, nur wenig Pb auf (bei 37° höchstens 0.3 bis 4.6 mg in 1 l). AUERBACH u. PICK (II, 193). $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ entsteht auch in 0.25 n. Lsg. nicht. AUERBACH u. PICK (II, 122). Ggw. von Na_2SO_4 macht auch bei stärkerer Gesamt-Konz. an Na das $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ beständiger. AUERBACH u. PICK (II, 138). — Ameisensäure greift Cerussit schwach an und liefert schimmerndes kristallinisches Bleiformiat. Essigsäure sowie konz. Oxal- und Weinsäure verhalten sich ähnlich. Konz. Citronensäure löst leicht in der Kälte. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 728, 732). — Silikate lassen sich mit $PbCO_3$ aufschließen. R. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 460; *C.-B.* **1911**, I, 756). — K_2CrO_4 führt unvollständig in $PbCrO_4$ über. [Näheres unter Pb und Cr.] H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 135). [S. a. Darst. (10), S. 454.] — Molybdatlsg. des NH_4 (konz.) führt bei 150° amorphes $PbCO_3$ zum kleinen Teil in $PbMoO_4$ [Näheres bei diesem] über, liefert bei 100° mit Cerussitpulver ein olivgrünes Gemenge von MoO_2 und MoO_3; ebenso die des Na [in der Kälte?]. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **54**, (1915) 338). — Wss. $Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ verwandelt beim Digerieren in A^2, f) oder A^2, g), schneller, wenn jene Verb. sich erst bildet. Demnach gibt PbO in Ggw. von W. und von wenig $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als Katalysator in der Kälte A^2, f), in der Wärme A^2, g) [S. 433 und S. 444]. Das $PbCO_3$ muß kristallinisch und frei von basischem Carbonat sein. FALK (568). [S. dagegen Bleiweiß, S. 451.] Die Rk. ist [bei Ggw. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und W.] mit kristallinischem $PbCO_3$ schnell und glatt, mit amorphem und auch mit getrocknetem kristallinischen (ohne Aenderung seiner Zus.) sehr träge. FALK (937). Die Rk. ist träge, wenn das $PbCO_3$ großkörnig, und wenn das PbO bei hoher Temp. dargestellt ist. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 326). Basischer Bleiacetatlsg. wird $Pb(OH)_2$ entzogen. [S. Bleiweiß, Eigenschaften, S. 452.] EUSTON.

ε) *Zusammensetzung.* — Gef. nach (7) 83.4 % PbO (ber. 83.53), AUERBACH u. PICK (II, 153); — nach (11) 83.46 PbO, BERZELIUS, 83.85, PROUST; (11, a) 83.47, (11, b) 83.56 (ber. 83.52), SALVADORI; (12) $PbO:CO_2 = 1.088$ und 1.014, STRÖMHOLM (II, 5); (11) 77.5 und 77.4 Pb, 16.5 u. 16.3 CO_2 (ber. 77.52, 16.48), nach Behandlung der wss. Aufschwemmung mit Luft 77.5 Pb, 16.3 CO_2, PLEISSNER; nach (11) 83.25, 83.4, 83.4 PbO, AUERBACH u. PICK (II, 117); — nach (13, a) auf 3.1735 g 3.1744, (13, b) 1.4731 g 1.4722, (13, c) 0.9033 g 0.9033, (13, d) 2.1446 g 2.1443, ALTMANN (225); — nach (14) 83.45 (83.4) PbO, 16.0 CO_2, 0.35 H_2O, 16.6 (16.6) Glühverlust, FEIST; — nach (16) 83.7 PbO, 16.3 CO_2 (ber. 83.5, 16.6). RIBAN (I, 1026; II, 112). — Gef. in gefälltem von C. A. F. KAHLBAUM 83.52 % PbO (77.54 Pb), 16.41 CO_2; in techn. („*Niederschlagsbleiweiß*") 83.51 PbO (77.52 Pb), 16.31 CO_2. SACHER (I, 1262). — *Cerussit:*

		KLAPROTH.	BERGEMANN.	ANTIPOFF.	HOBBS.	MINGAYE.
PbO	83.52	83.67	83.51	77.63	80.83	83.07
CO_2	16.48	16.33	16.49	14.12	15.51	15.97
PbO,CO_2	100.00	100.00	100.00	99.15	99.04	99.66

Von Leadhills. KLAPROTH (*Beitr.* 3, 167). — Von Griesberg aus der Eifel. BERGEMANN (*Chem. Unters. d. Miner. des Bleibergs*, 167, 175). — Literatur über andere Vorkommen bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* 1875, II, 222). — Aus dem Altai; Summe mit 1.42 % Al_2O_3, 0.51 ZnO, 0.15 CaO, 0.63 Fe_2O_3, 2.07 SO_3, 1.24 H_2O, 1.38 Unl. J. A. ANTIPOFF bei P. VON JEREMEJEFF (*Verh. russ. miner. Ges.* 36, (1899) 12; *Z. Kryst.* 32, (1900) 12). — Mit PbS überzogener von Missoula, Mont., Summe mit 0.55 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, Spur S, 2.15 SiO_2. W. B. HOBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 50, (1895) 121). — Gelblichgrüner von der Adelaide Propietary-Grube, Dundas, Tasmanien, Summe mit Spur Cr_2O_3, 0.62 Unl. MINGAYE bei W. F. PETTERD (*Pap. Proc. Soc. Tasmania* **1902**, 18; *Z. Kryst.* 42, (1907) 392). — Cerussit vom Friedrich-Christian-Gang bei Schapbach enthält etwas Ag, Au und Pt. F. SANDBERGER (*Unterss. über Erzgänge, 1. Heft, Wiesbaden* **1882**; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 414).

Bleierde von Kall und von Eschweiler ist erdiges Weißbleierz, das mit CaO, Thon und Fe_2O_3 verunreinigt ist und etwas H_2O (1.7 bis 6.3 %) enthält. J. F. JOHN (*Schw.* 4, (1812) 227; 32, (1821) 114; *Chem. Unterss., Berlin* 1811, II, 230); BERGEMANN. — Ueber Cerussit mit etwas Sr s. unter Pb und Sr, mit 7 % $ZnCO_3$ unter Pb und Zn.

b) *Kolloides Bleicarbonat.* — Man fällt 10 g einer 10 %ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (3.85 % Na) mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., die genau 20 % Pb enthält, löst den Nd. in 10 %ig. NaOH unter geringem Erwärmen auf dem Wasserbad und leitet in die braune Lsg. 15 Min. CO_2 ein. Ein Nd. von $PbCO_3$ fällt nicht aus. — Die Fl. ist kurze Zeit haltbar. Nach einigem Stehen wird sie milchig. Im Dialysator scheidet sich bei zeitweiser Zugabe von verd. Na_2CO_3-Lsg. reichlich $PbCO_3$ ab. Die Lsg. enthält nach 24 Stdn. noch merkliche Mengen Pb, zers. sich jedoch beim Eindampfen vollkommen. W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloider Metalle u. ihrer Verbb., Dissert., Erlangen* 1904, 28).

A[4]. *Saure Bleicarbonate.* a) $4PbO,5CO_2$ [?]. — Die gemischten k. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $Na_4H_2(CO_3)_3$ geben ohne merkliche Entw. von CO_2 einen weißen schweren Nd. (gef. 80 % PbO, 20 CO_2; ber. 80.22, 19.78), der nach dem Waschen und Trocknen an der Luft dem Bleiweiß ähnelt. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, (1825) 286).

b) $Pb(HCO_3)_2$ [?]. — Ueber natürliches „Bleihydrocarbonat" s. S. 431. — In der Lsg. von $PbCO_3$ in CO_2 enthaltendem W. [S. 459]. — Die Lsg. des PbO in W. wird durch wenig CO_2 getrübt, durch mehr fast völlig wieder geklärt. Die Fl. rötet Lackmus und trübt sich beim Erhitzen oder mit Na_2CO_3. WETZLAR. Pb, das mit wss. CO_2 in einem Luft enthaltenden Gefäße übergossen ist, läuft erst am 2. Tage an. [Vgl. S. 96, 103.] Die nicht trübe Fl. bräunt sich stark mit H_2S und gibt beim Kochen einen geringen weißen Nd. Spuren verschiedener Salze in CO_2-haltigem W. hindern jedoch das Lösen des Bleis. TÜNNERMANN. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch CO_2 gefälltes Bleiweiß löst sich in wss. CO_2. Die 0.00017 bis 0.0002 % PbO enthaltenden Lsg. trübt sich mit K_2CO_3 sowie $KHCO_3$ und bräunt sich mit H_2S. YORKE. Unter (4 bis 6 Atm.) Druck gesättigtes CO_2-W. löst käufliches Bleiweiß nur spurenweise, durch Fällung mit Na_2CO_3 dargestelltes reichlicher (in 1000 T. Lsg. 0.5 T. $PbCO_3$). R. WAGNER (*Z. anal. Chem.* 6, (1867) 170). [S. a. S. 459.]

KJ löst zu $K_2PbJ_4,4H_2O$ [s. a. bei diesem], bei überschüssigem $Pb(HCO_3)_2$ zu PbJ_2, dessen B. aber bald wegen der Einw. des $KHCO_3$ unterbleibt. DITTE (I, 1455). KJ bildet aus frisch gefälltem $PbCO_3$, das in seiner Lsg. aufgeschwemmt ist, beim Durchleiten von CO_2 die Verb. $K_2PbJ_4,4H_2O$. Sie entsteht auch nach vorheriger B. von PbJ_2 aus $KHCO_3 + Pb(HCO_3)_2$ durch überschüssiges KJ, während bei Ueberschuß an $Pb(HCO_3)_2$ die dem Phosgenit entsprechende Verb. $PbJ_2,PbCO_3$ erhalten wird. DITTE (II, 235, 237, 239). — Na_2CrO_4 (verd. Lsg.) führt durch Schütteln bei 18° in umkehrbarer Rk. in $PbO,PbCrO_4$ [s. dieses] über. Gleichgew.-Konstante $(NaHCO_3)_2 : Na_2CrO_4 = 1.95$. AUERBACH u. PICK (II, 175, 183). — $CaMoO_4$ in wss. Aufschwemmung setzt schwer zu Bleimolybdat [vgl. dieses] um. DITTLER (336).

B. *Bleiacetate.* B[1]. *Pb^I-Verbindung.* $PbC_2H_3O_2$. *Blei(1)-acetat, Bleisubacetat, Bleimonoacetat.* — Zuweilen wird [fälschlich, namentlich in der ausländischen Literatur] auch das basische Pb^{II}-Acetat Subacetat genannt. — α) *Wasserfrei.* — 1. Aus Pb_2O (im Gemisch mit der vierfachen Menge Glaspulver) und Essigsäureanhydrid bei 195° in N. Nach 80 bis 90 Min. langem langsamen Ueberdest. der vorerhitzten Dämpfe unter Erhitzen der Leitungsröhren wird der Ofen auf 180° abgekühlt und das Essigsäureanhydrid vollständig abgesaugt. Sonst Arbeitsweise und App. (ohne Trockenmittel) wie bei PbBr [S. 366]. Die Verb. hält hartnäckig 1 bis 3 % W. fest [s. unter β)], wenn Spuren Essigsäure zugegen waren. — 2. Methyl- und Aethylacetat-Dämpfe reagieren, wenn Zers. der Verb. vermieden wird, zu langsam auf Pb_2O. — Bläulichgrau, kristallinisch. In der Leere entwickelt sich bei 200° langsam Gas, bei 240°

schneller. Hat (nach 7 Stdn.) die Entw. bei fortgesetztem Saugen noch nicht aufgehört, so ist der Kolben von langen graulichen Nadeln erfüllt (außerhalb des Ofens etwas weißes amorphes basisches Sublimat). $Pb(C_2H_3O_2)_2$ verhält sich durchaus anders. Bei 310° vollständig zers. El. Widerstand der gesättigten Lsg. in A. bei 25° 6000 bis 6400 Ohm ($Pb(C_2H_3O_2)_2$ 4100, A. 90000). Säuren zers. schnell in Pb und Blei(2)-salz. — Gef. 77.6, 77.9, 77.9 % Pb; 22.3, 22.0, 22.2 $C_2H_3O_2$ (ber. 77.82; 22.18). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **115**, (1919) 109).

β) *Mit ½ Mol. H_2O (?).* — Entsteht vielleicht, wenn das Anhydrid bei Darst. 1. von α) Spuren Essigsäure enthält. — Gef. im Mittel aus 7 Verss. 75.8 % Pb, 21.5 $C_2H_3O_2$; bei andern 75.4, 75.2, 75.1, 75.2 Pb (ber. 75.3). DENHAM (110).

B[2]) *Pb^{II}-Verbindungen. Bleiacetate* schlechthin. a) *Basisch.* — Die Körper von nicht angegebener Zus. werden unter $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ gebracht. — SCHEELE (*Götting. Almanach* 1788, 139) erkannte zuerst die Darstellbarkeit basischer Acetate, wenn auch Bleiessig schon BASILIUS VALENTINUS bekannt gewesen sein soll. Weiteres Geschichtliches bei WITTSTEIN (182).

a[1]) *Allgemeines.* — Sicher ist $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$; a[2]) ist ein Gemenge; andere Körper sind Zwischenglieder (Verbb.?) zwischen a[4]) und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. WITTSTEIN (209). Die bisherigen Verff. liefern als bestimmte Verbb. nur (wasserfrei angenommen) $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 413). [Ob nicht beim Kochen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit wenig PbO ein minder basisches Salz als $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ entsteht, hat LÖWE nicht untersucht. PETERS.] Im System PbO-$Pb(C_2H_3O_2)_2$-H_2O sind bei 25° die festen Phasen $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$; $PbO,3Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$; $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,4H_2O$; $Pb(OH)_2$, letzteres im Gleichgewicht mit Lsgg. mit weniger als 7.4 % PbO und 4.8 % $Pb(C_2H_3O_2)_2$. R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2351; *J. Franklin Inst.* **178**, (1915) 492). Die Verbb. sind als $[Pb_2(C_2H_3O_2)](OH)_3$ und $[Pb(C_2H_3O_2)](OH)$ aufzufassen. C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* **11**, (1914) 1030; *Z. Elektrochem.* **21**, (1915) 438). PbO erhöht Gefrierpunkt und Leitfähigkeit von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Erhöhung des Gefrierpunkts von 100 ccm 16.25 %ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch 1.33, 1.90, 2.22, 2.66, 3.32 g PbO um 0.09, 0.11, 0.12, 0.14, 0.17. Die spez. Leitfähigkeit bei 25° 0.004048 bleibt durch Zusatz von 1.16 g PbO zu 1 l 3 %ig. Lsg. (n./96) ungeändert, steigt durch 2.32, 4.64, 9.29 g auf 0.004071, 0.004226, 0.004481. CH. L. PARSONS (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 667). — WITTSTEIN (200, 192, 199, 203, 205, 190, 189) führt außer den Verbb. $PbO:C_4H_6C_3 = 3:1$ und $3:2$ noch Körper an mit 14:5, 8:3, 5:2, 11:6, 7:5, 4:3, die aus PO und Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ entstehen. — B. eines basischen Salzes aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. [FOUSSEREAU] siehe bei dieser.

a[2]) $6PbO,C_4H_6O_3$. *Sechstelsaures Salz.* $5PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. *Fünffach basisches Salz.* (?) — Nach den angegebenen Verff. entstehen sicher nur Gemenge von PbO mit $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. LÖWE (413). a[2]) bildet sich nicht nach (1), PAYEN, nicht nach (3). KÜHN; G. C. WITTSTEIN (*Repert.* **84**, (1844) 200). — 1. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. oder Bleiessig wird durch stark überschüssiges NH_3 gefällt. BERZELIUS (*Ann. Chim.* **94**, (1815) 298). Es entsteht zunächst $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Nadeln und aus dessen Lsg. durch NH_3 weiter Bleioxydhydrat, in der Hitze PbO. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* **65**, (1837) 239 [I]; *Ann.* **25**, (1838) 116; **66**, (1837) 37 [II]). Dieses „Oxydhydrat" ist Verb. a[2]). LIEBIG (*Chim. Org.* [II]). Uebersättigt man $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. stark mit NH_3, filtriert vom etwa gefällten $PbCO_3$ ab und stellt ins Dunkle, so schießen in einigen Tagen Kristalle an, die 5 Mol. PbO auf 1 Mol. Essigsäure enthalten. BEHRENS (*J. Pharm.* [3] **4**, (1843) 18). Ueberschüssiges NH_3 bildet aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in der Kälte auf keine Weise a[2]), ebenso wenig aus a[4]) in der Kälte oder Hitze, LÖWE (401, 403); aus Bleiessig fällt ein Gemenge von a[4]) und $2PbO,H_2O$. LÖWE (408). — 2. Durch überschüssiges wss. KOH aus wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei allen Tempp. unter 100°. WINKELBLECH (*Ann.* **21**, (1837) 27). [S. LÖWE unter a[4], β), Darst. 5.] — 3. PbO wird mit den Lsgg. des $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder der niedern basischen Acetate geschüttelt oder erhitzt. Schüttelt man im verschlossenen Gefäß 10 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$,

$3H_2O$, 14PbO und 96 h. W. und läßt stehen, so erhält man in 1 Stde. eine weiße steife M., die nach dem Verd. mit W. und Waschen mit ausgekochtem W. unter Luftabschluß 8.08 T. weißen Filterrückstand hinterläßt. Er ist $Pb(OH)_2$ mit etwas $PbCO_3$ und höchstens einer Spur Acetat. KÜHN (*Schw.* **61**, (1831) 236). Nach mehrstündigem Digerieren bleiben nur 2.84 T. weißer Satz, der kein reines $Pb(OH)_2$ ist. 10 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ lösen 11.76 T. PbO, sodaß die Lsg $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ enthält. LIEBIG (*Mag. Pharm.* **35**, (1831) 124). Der weiße Rückstand ist wohl zuerst ein Gemenge von a²) mit $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$, aus dem letzteres durch fortgesetztes Waschen gel. wird. Es bliebe dann a²) zurück, während KÜHN in dem ersten Gemenge fast 100 % PbO fand. L. GMELIN (*Handb. Chem.*, 4. Aufl., *Heidelberg* **1848**, IV, 642). Man kocht 2 T. PbO mit der Lsg. von 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, BASSE (*Gehl.* [2] **5**, (1808) 126), 3 Mol. mit 1 Mol. DÖBEREINER (*Schw.* **17**, (1816) 257). Schütteln der Lsg. von $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit überschüssigem PbO. Die Fl. wird fast bleifrei. MITSCHERLICH. Selbst bei großem Ueberschuß an PbO entsteht aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ in der Kälte und in der Hitze nie a²), sondern a⁴); bei weniger großem Ueberschuß an PbO bildet sich auch a⁵) [s. diese]. LÖWE (395, 394, 403, 391). — 4. Kocht man die Lsg. von 1 T. $NaC_2H_3O_2,3H_2O$ mit 3 T. fein gepulvertem PbO 30 Min., so werden höchstens 1.5 % Na_2O frei und die schwach alkal. Fl. enthält eine Spur Blei. ANTHON (*Repert.* **76**, (1842) 223). Hierbei entsteht vielleicht etwas a²). GMELIN.

Weißes Pulver, aus der Lsg. in sd. W. (swl.) seidenglänzende Nadeln. Verliert bei 212° in der Leere 3 % H_2O und wird rötlich. BERZELIUS. Entwickelt bei der trocknen Dest. ohne Schwärzung CO_2 und Aceton und hinterläßt PbO, LIEBIG (I); PbO und Blei. H_2SO_4 entwickelt keine Essigsäure. WINKELBLECH. Zieht CO_2 aus der Luft begierig an. MITSCHERLICH. — Gef. 91.3 % PbO, 5.7 $C_4H_6O_3$ [aus der Differenz?], 3.0 H_2O (ber. 89.60, 6.80, 3.60). BERZELIUS.

a³) $4PbO,C_4H_6O_3,H_2O$. *Viertel saures Salz.* $3PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. *Dreifach basisches Salz.* $Pb_2(OH)(C_2H_3O_2)_3$. — 1. Man übergießt $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ öfter mit stets erneuertem abs. A. und krist. aus h. abs. A. um. PAYEN glaubte so wasserfreies normales Salz erhalten zu haben. J. PLÖCHL (*Ber.* **13**, (1880) 1647). — 2. Erhitzen von PbO mit $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. im geschlossenen Gefäß. W. SMITH u. W. ELMORE (*D. R.-P.* 71144, 1. 11. 1891). — Perlmutterglänzende sechsseitige Täfelchen. Verliert bei 100° nicht an Gew. Ll. in W.; wl. in k. A., leichter l. in h. Zers. sich beim Umkrist. der wss. Lsg. in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und ein stärker basisches Salz. PLÖCHL. Erhitzen im geschlossenen luftleeren Rohr auf 175° scheidet aus 5 %ig. Lsg. reichlich $Pb(OH)_2$ ab. J. RIBAN (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1142; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 158).

	Berechnet	PLÖCHL. Gefunden	
Pb	68.09	67.88	68.13
C	11.84	11.96	11.83
H	1.64	1.82	1.79

a⁴) $3PbO,C_4H_6O_3$. *Drittel saures Salz.* $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. *Zweifach basisches Salz.* — S. a. S. 194 und 195.

α) *Wasserfrei.* — 1. Man digeriert 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ mit 1.2 T. PbO und mit W., versetzt das Filtrat mit A., wäscht den Nd. mit A., trocknet in der Leere über H_2SO_4 und bewahrt unter Abschluß von CO_2 auf. BERZELIUS (299). — 2. Man kocht 800 g $Mg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. von D. 1.0347 (1.0492) längere Zeit mit 100 g PbO, bringt durch W. wieder auf das ursprüngliche Gew., filtriert die h. Lsgg. mit etwa 8 (10) % PbO in Kolben, die davon vollständig gefüllt werden, verschließt, läßt mehrere Tage stehen, filtriert, wäscht mit etwas gewöhnlichem A., preßt zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier, zuletzt unter einer starken Presse, verteilt den Kuchen in A., preßt, wäscht das $Mg(C_2H_3O_2)_2$ vollständig mit A. fort in einem verschlossenen Zylinder mit einem Zuflußrohr für den A. und einer Zuleitung für CO_2-freie Luft und trocknet im Luftstrom, zuletzt bei 130°. Beim Verdampfen der Mutterlauge wird ein weiterer großer Teil der Verb. erhalten.

Schließlich erstarrt die M. butterartig. KUBEL (*Arch. Pharm.* **230**, (1892) 178). So entsteht [?] $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)O_2$ aus der Lsg. (Magnesiumbleiessig) von $Mg(C_2H_3O_2)O_2,Pb(OH)_2$. KOSSMANN (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 352).

U. Mk. zarte seidenglänzende Nadeln. KUBEL (178). Schmeckt weniger süß als $Pb(C_2H_3O_2)_2$. BERZELIUS. Verpufft bei schwachem Glühen nach Befeuchten mit HNO_3. KUBEL (178). CO_2 zers. schnell. BERZELIUS. Zll. in W. Die Lsg. (in $Mg(C_2H_2O_2)_2$-Lsg.) reagiert gegen Lackmus und Phenolphthalein alkal., auch nach Zusatz von Na_2SO_4. KUBEL (179). Sie rötet Curcuma, färbt Veilchen grün. BERZELIUS. Der durch Cl-W. entstehende Nd. löst sich leicht wieder; nach längerem Stehen fällt PbO_2. KJ gibt einen weißen Nd., der bei längerem Stehen gelb wird; $AgNO_3$ fast eigelbe Flocken (nach der Nenge des $AgNO_3$ heller oder dunkler), die später dichter und dunkler werden. K_2CrO_4 fällt gelb; Phenol Flocken. Chrysarobin in A. färbt rot und fällt gelbrot. [Vgl. dagegen die entsprechenden Rkk. bei Bleiessig.] Ll. in Lein- und Mohnöl. KUBEL (180). — Gef. 86.77 % PbO, BERZELIUS; 86.30 u. 86.15 PbO (ber. 86.5); gef. 56.8 % ungesättigtes PbO (ber. 57.66). KUBEL (178).

β) Mit 1 Mol. H_2O. — 1. Man kocht 1 T. $Pb(C_2H_3O)_2,3H_2O$ mit 2 PbO und 10 W. 30 Min. und läßt das Filtrat mindestens 2 Tage verschlossen stehen oder verdunstet es unter Ausschluß von CO_2 oder versetzt mit $^1/_2$ Vol. Aethyl- oder besser Methylalkohol. PAYEN (I; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 474 [III]). Auf 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ sind viel mehr als 2 Mol. PbO (bei Darst. aus Essigsäure als 3 Mol. PbO), WITTSTEIN (205, 209); mindestens 2 Mol. reines PbO oder nahe an 3 Mol. Bleiglätte nötig. LÖWE (413). Man digeriert 100 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, 150 g PbO und 1000 g W. 6 Stdn. im verschlossenen Kolben in der Wärme, dampft das Filtrat bei sehr gelinder Wärme ziemlich weit ab, läßt mehrere Stdn. in der Kälte stehen und trocknet auf Druckpapier in gelinder Wärme. Auch bei dem Verhältnis 100:200:1000 und 100:300:1000. WITTSTEIN (205, 208). Man behandelt 6 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ mit 14 Bleiglätte und 30 W. mehrere Tage in der Hitze und filtriert nach dem Erkalten. Auch der in k. W. wl. kristallinische Rückstand besteht (bis auf PbO und $PbCO_3$) aus der Verb. (in der wss. Auskochung, die, wie bei den Analysen angegeben, behandelt wurde, gef. 84.97 % PbO). LÖWE (395). [S. a. LIEBIG unter a²), S. 464.] — 2. Aus der k. oder h. Lsg. von a⁵) durch PbO. Man behandelt (a) die Filtrate von a⁵, γ), Darst. (1), k. oder h. mit einem größeren Ueberschuß an Bleiglätte und filtriert nach längerer Zeit (bei der letzten Analyse nach 2 Wochen), LÖWE (394); erwärmt (b) die nach (3) unter a⁵, γ) [S. 468] erhaltene Lsg. mit überschüssigem PbO, wobei sie bald kristallinisch erstarrt. LÖWE (409). [Vorschriften nach 1. sinngemäß brauchbar.] — 3. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und NH_3. Man mischt 5 Vol. bei 30° gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit 5 Vol. ausgekochtem W., fügt zu dem 80° w. Gemisch 1 Vol. wss. NH_3 und 5 T. W. von 70°, läßt erkalten, wäscht unter Luftabschluß, preßt zwischen Papier und trocknet bei 15° in der Leere. Weitere Mengen der krist. Verb. aus der Mutterlauge durch dasselbe Vol. A. oder Holzgeist. PAYEN (I, 239). Zweckmäßig gießt man die $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in das NH_3. Sonst entsteht zunächst a⁵), das durch mehr NH_3 zwar a⁴) bildet, zugleich aber $Pb(OH)_2$ abscheidet. Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die B. und erhöht die Ausbeute. Für 100 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. genügen schon 36 ccm NH_3, D. 0.96. LÖWE (400). In deutlichen Kristallen: Man verd. (a) 100 ccm bei gewöhnlicher Temp. gesättigte $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit 100 ccm W., gießt in 40 bis 50 ccm NH_3, D. 0.96, in einem Kolben möglichst unter Ausschluß des CO_2 der Luft, erwärmt längere Zeit im Wasserbade, läßt erkalten, wäscht mit wenig W., preßt zwischen Leinwand scharf aus und trocknet zwischen Fließpapier mit Hilfe der Presse (sowie neben H_2SO_4). LÖWE (401). Auch in der

Kälte Kristalle durch Eingießen von 500 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in (b) 125, (c) 130, (d) 250 ccm NH_3, D. 0.96. LÖWE (398). Allgemein aus mit NH_3 übersättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. nach dem Filtrieren, oder durch Fällen der konz. Lsg. mit NH_3, Kochen des aus feinen Nadeln bestehenden Nd. mit NH_3 und Erkaltenlassen. Alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. gesteht beim Vermischen mit überschüssigem NH_3. Die aus mkr. Nadeln bestehende M. löst sich beim Erhitzen; beim Erkalten scheidet sich die Verb. wieder in größeren Nadeln ab. PAYEN (I). Die Mischung von 500 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit 100 ccm NH_3 (0.96) gibt (e) bei zweitägigem Stehen im gut verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temp. reiche Kristallisation von a[4]). Das Filtrat enthält a[5]) (gef. in dem durch KNO_3 erhaltenen Nd. 77.99% PbO) und liefert mit neuen Mengen NH_3 wieder a[4]) (gef. im Nitrat 84.86% PbO) LÖWE (397, 400). Bei weniger NH_3 bleibt die Mischung unter Luftabschluß längere Zeit klar und enthält vorzugsweise a[5]) (gef. aus dem Nitrat 78.00% PbO). LÖWE (399). — 4. Durch Uebersättigen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. oder von Bleiessig mit NH_3 und Erhitzen leicht. KUBEL (177). Aus letzterem, d. h. der Lsg. von a[5]), (1 Vol.) und NH_3 (1 Vol., D. 0.96) neben $2PbO,H_2O$. Man läßt im verschlossenen Kolben 24 Stdn. stehen, wäscht auf Leinwand mit wenig W., drückt aus, preßt zwischen Papier und trocknet neben H_2SO_4. Beim Lösen in k. W. [Analyse der Lsg. s. unten] bleibt ein Rückstand von $2PbO,H_2O$ oder PbO. $(NH_4)C_2H_3O_2$ hindert die Ausscheidung von $2PbO,H_2O$ und fördert die Ablagerung von a[4]). LÖWE (408). — 5. Man tropft KOH-Lsg. unter Schütteln in konz. $Pb(C_2H_3O_2)$-Lsg., bis die Fl. erstarrt, filtriert durch Leinwand, wäscht, preßt scharf ab und trennt von $2PbO,H_2O$ durch sd. Wasser. LÖWE (406). — 6. Man erhitzt $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ länger als nach (4) unter a[5], γ) [S. 468], bis die M. fest und grauweiß geworden ist, verfährt sonst wie dort (a). Ist noch a[5]) beigemengt, so setzt man (b) 90%ig. A. zur wss. Lsg. oder zieht (c) damit aus, wobei a[4]) fällt oder zurück bleibt. LÖWE (410).

Nach (1) weißer undurchsichtiger Nd. aus mkr. durchsichtigen Nadeln, nach (3) größere feine glänzende durchsichtige Nadeln, schöner aus $NH_4C_2H_3O_2$ enthaltendem W. als aus reinem, PAYEN (I); nach (1) sternförmig angeordnet als gelblichweiße Kruste beim Abdampfen, darunter in Büscheln. WITTSTEIN (206). Nach (3, a) seideglänzende um einen Mittelpunkt angeordnete Nadeln. LÖWE (399). — Verwittert in der Leere bei 15° nicht, verliert darin bei 100° das H_2O. PAYEN (I). — Schm. unter Zers. L. in 5.56 T. sd. Wasser. PAYEN (II; III). — Wl. in k. W., leichter l. in h. ohne Ausscheidung. LÖWE (396, 398, 401). — Die Lsg. zers. sich beim Abdampfen an der Luft sehr wenig. WITTSTEIN (208). KOH fällt aus ihr $2PbO,H_2O$ [s. Nachtrag zu S. 202], LÖWE (405); NH_3 in Mittelwärme bei jedem Verhältnis Bleioxydhydrat, beim Kochen PbO, nicht in Ggw. von $(NH_4)C_2H_3O_2$. PAYEN (II; III). NH_3 scheidet aus dem festen Salz nur etwas gelbes kristallinisches PbO ab, bildet aber kein stärker basisches Salz (gef. nach 2tägiger Behandlung in der Kälte durch Fällung mit KNO_3 in dem basischen Nitrat 84.95% PbO, nach Erhitzen im Wasserbade 84.99, 84.94); gibt in der h. Lsg. nur eine schwache Trübung von $PbCO_3$, in sehr konz. k. (bei 8tägigem Stehen) einen stärkern Nd. aus $PbCO_3$ und kristallinischem $2PbO,H_2O$ (in der Lsg. gef. wie vor 84.89 und 84.97% PbO). LÖWE (403, 402). KNO_3 fällt aus den Lsgg. $2PbO,Pb(NO_3)_2,{}^1/_2H_2O$. [S. bei den Analysen.] LÖWE (397). PbO wird nicht verändert und führt nicht [auch WITTSTEIN] in stärker basisches Salz über (gef. nach 3tägiger Behandlung auf dem Wasserbade im Nitrat 84.90% PbO); Bleioxydhydrat wird gel., durch NH_3 wieder ausgeschieden. LÖWE (403, 402). $3PbO,N_2O_5,H_2O$ wird gel. LÖWE (388, *Fußnote*). — L. in wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. dieses]. LÖWE (404). — Etwas l. in wss. Methyl- und Aethylalkohol, auch noch ein wenig in h. 97%ig. Methylalkohol, aber unl. in 96%ig. A. Beide Alkohole

scheiden die Verb. aus der gesättigten wss. Lsg. in Nadeln aus, PAYEN (II; III); 90 %ig. A. fast schon bei gleichem Vol. nach kurzer Zeit. LÖWE (396). — Gef. nach (1) 84.45 % PbO, 12.92 $C_4H_6O_3$, 2.25 H_2O, WITTSTEIN (208); nach (3) 85.00 % PbO, 6.40 C, 0.99 H, 7.61 O (ber. 84.85, 6.06, 1.01, 8.08). PAYEN. Gießt man die Lsg. in nicht zu konz. KNO_3-Lsg., so lange noch ein Nd. entsteht, läßt bedeckt einige Stdn. stehen, gießt die Fl. ab, krist. den Nd. aus k. W. um und trocknet zwischen Fließpapier, darauf bei 100°, so ergibt das basische Nitrat bei schwachem Glühen nach (1) 84.92, 85.02 % PbO (ber. für $2PbO,Pb(NO_3)_2,{}^1/_2H_2O$ 85.11); (2, a) 84.84, 84.72, 84.99, 84.71; (2, b) 84.97; (3, a) 84.90; (3, b) 84.84; (3, c) 84.80, 84.98; (3, d) 85.02; (3, e) 84.23, 84.26, 84.09; (4) 84.91; (5) 84.95; (6, a) 83.47, 83.35, 85.00; (6, b) 84.93; (6, c) 84.32. LÖWE.

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Krist. und veranlaßt dadurch ein Erstarren der Fl., wenn man 15 % $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit 20 % in W. aufgeschwemmtem $Pb(OH)_2$ schüttelt und einige Min. stehen läßt. JACKSON (2349). — Bei langsamem Verdunsten kleine, ziemlich schlecht ausgebildete Nadeln, sonst anscheinend amorph. Beständig gegen seine Lsgg. Grenzen des Sättigungsgebietes bei 7.4 % PbO, 4.8 $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und bei 24.74 PbO, 49.21 $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Gef. aus dem Gleichgewichts-Diagramm 52.5 % PbO, 8.6 H_2O (ber. 52.9, 8.55). JACKSON (2352, 2357).

δ) $Pb_3O_4(C_2H_3O_2)$. [?] — S. KOSSMANN unter Darst. 2. von α) [S. 465].

a[5]) $2PbO,C_4H_6O_3$. *Halb saures Salz.* $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. *Einfach basisches Salz.* — Krist. aus wss. Lsgg. mit 2 Mol. H_2O. — Von PAYEN nicht erwähnt.

α) *Wasserfrei.* — Aus γ) [nach (1)] bei 100°. — Gef. 81.22 % PbO, 18.69 $C_4H_6O_3$, Summe 99.91 (ber. 84.46, 18.54). R. SCHINDLER (*Arch. Pharm.* [2] **41**, (1845) 129).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus γ) [nach (1)] bei 70°. — Gef. 78.62 % PbO, 18.11 $C_4H_6O_3$ (ber. 78.87, 17.96). SCHINDLER.

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Kochen der Lsg. von 2 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ mit 3 PbO. THÉNARD (*Gehl.* **1**, (1803) 335). So kann die Verb. nicht entstehen. LÖWE (408). Die sd. wss. Lsg. von 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ löst 1 Mol. PbO. DÖBEREINER (*Schw.* **17**, (1816) 257). Beim Digerieren von 190 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$ und 95 PbO mit W. hinterbleiben nur 0.62 $PbCO_3$, bei Ueberschuß von PbO ein weißer Satz; die Lsg. enthält in beiden Fällen 2 Mol. PbO auf 1 Mol. Essigsäure. KÜHN. [S. dagegen LIEBIG unter Darst. (3) von a[2]), S. 464.] Man schüttelt 190 T. (½ Mol.) $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ mit 112 T. (½ Mol.) durch gelindes Glühen von CO_2 befreiter und gepulverter Bleiglätte sowie 224 W. anhaltend 3 bis 4 Stdn., bis sich der weiße Bodensatz von a[4]) gel. hat, klärt durch 8 tägiges Stehen, dekantiert und mischt mit dem doppelten oder vierfachen Vol. A. (Kristalle in 1 bis 24 Stdn.) oder dampft unter Luftabschluß ab. Im letztern Falle erhält man bei 50° γ) mit 6 % H_2O als k. trocken aussehende M., die bei 60° bis 70° weich, dann unter Verlust von 2.9 % (1 Mol.) H_2O trocken und hart [β)], bei 100° wasserfrei [α)] wird. Der M. γ) läßt sich etwa beigemischtes a[4]) leicht durch A. entziehen. Entwässert man sie vorher und pulvert, so geht die alkoh. Aufschwemmung milchig durchs Filter; nach dem Kochen filtriert die Lsg. klar. Beim Kochen der $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit PbO tritt zunächst Verdickung durch B. von viel mehr a[4]) als bei gewöhnlicher Temp. ein; es löst sich erst langsam in der Kälte zu a[5]). SCHINDLER. Man läßt 6 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$ und 7 T. fein geriebene Bleiglätte (weniger PbO als 1 : 2 entspricht, da die Glätte nicht rein ist) im verschlossenen Kolben (a) bei mittlerer Temp. stehen oder (b) erhitzt 4 Tage im Wasserbad, bis der Bodensatz vollständig weiß ist, und filtriert schnell. Der unl. Rückstand besteht großenteils aus a[4]) (gef. in dem Auszug durch sd. W. nach Fällen mit KNO_3 84.91 % PbO). LÖWE (391). Die Lsg. enthält noch etwas a[4]), das zurück bleibt (gef. im Nitrat 84.90 % PbO), wenn man sie mit dem 8- bis 10 fachen Vol. 90 %ig. A. in verschlossener Flasche stehen läßt. Aus der filtrierten

Lsg. wird (c) der A. bei möglichstem Luftabschluß im Wasserbade verjagt. [Weitere Behandlung s. unter (3).] Löwe (396). — 2. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wird unvollständig durch NH_3, KOH oder NaOH zers. [S. a. unter a⁴) und bei den $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsgg.] Löwe (413). (a) Man fügt zu 500 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter $Pb(C_2O_3O_2)_2$-Lsg. weniger als 100 ccm NH_3, D. 0 96. Bleibt bei Luftabschluß lange klar. Löwe (399). — 3. Reiner und schneller als nach (1) aus a⁴, β) (dargestellt nach (3) [S. 465] aus 100 ccm k. gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und 30 bis 36 ccm NH_3 durch 24 stündiges Stehen, Abspülen mit W., Ausdrücken zwischen Leinwand und Pressen zwischen Papier) durch Lösen im Kolben in 100 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in der Kälte oder im Wasserbade. [S. a. unter Bleiessig und Darst. (3, e) von a⁴, β) S. 466.] Man konz. unter möglichstem Luftabschluß in einer Retorte stark und läßt neben H_2SO_4 krist. Beim Lösen bleibt nur sehr wenig $PbCO_3$ zurück. Löwe (404, 407). — 4. Man schm. [s. a. unter a⁷)] umkrist. trocknen Bleizucker in einer Porzellanschale bei Luftabschluß bei 280°, bis die fl. M. eben fest wird, trennt nach dem Abkühlen von PbO und $PbCO_3$ durch k. W. und filtriert. (a). Erhitzt man etwas länger, so mengt sich a⁴) bei [vgl. S. 466]. Man mischt (b) die Lsg. mit k. 90 %ig. A. oder zieht die feste M. damit aus (c) und verdampft das Filtrat in einer Retorte auf dem Wasserbad. Löwe (410).

Nach (1) Kristallblättchen, Thénard; weiße glänzende M., Schindler, (3) aus feinen Nadeln. Löwe (405). — Verliert bei 70° 1 Mol. H_2O, über 100° 2 Mol., wird matt und schm. dann. Schindler. — Sll. in k. Wasser. Löwe (396, 406). Die konz. wss. Lsg. schwellt die Oberhaut und Filtrierpapier stark auf, sodaß sie nicht filtriert (eine Lsg. von 1 T. Salz in 1½ W. dagegen leicht), Schindler; wird durch einen großen Ueberschuß von 90 %ig. A. nicht gefällt. Löwe (396, 408). Ueber die verd. Lsg. s. a. unter δ²). NH_3 fällt aus der Lsg. a⁴, β) [s. dessen Darst. (4) auf S. 466] neben $2PbO,H_2O$ oder PbO, bei Ggw. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ nur a⁴, β). KNO_3 scheidet [s. a. die Analysen] $Pb(OH)(NO_3)$ [S. 272] ab. Löwe (408). PbO erzeugt in der k. oder w. Lsg. a⁴, β) [s. dessen Darst. (2), S. 465]. Löwe (394, 409). — L. in 90 %ig. Alkohol. Löwe. — Viele flüchtige und fette Oele färben gelb, gelbrot und rot. Schindler.

			nach Thénard. (1)	Schindler. (1)
2PbO	448	76.45	78	75.88
$C_4H_6O_3$	102	17.41	17	17.49
$2H_2O$	36	6.14	5	
$2PbO,C_4H_6O_3,2H_2O$	586	100.00	100	

Die unter 50° erhaltene Masse. Schindler. — Gef. in dem wie S. 467 (oben) dargest. $Pb(OH)(NO_3)$ [Hydroxyl-H_2O bei 150° bis 160° bestimmt] aus den Lsgg. von (1, a) 78.05 % PbO, 3.00 H_2O [ber. 77.95, 3.15]; (1, b) 78.01, 3.03; (1, c) 78.00 PbO; (2) 78.00; (3) 78.07, 78.02, 78.02, 77.93; (4, a) 77.92, 77.92, 78.04, 77.94; (4, b) 77.99; (4, c) 77.89. Löwe.

δ) *Lösungen.* — Im wesentlichen von a⁵). Die von nicht angegebener Zus. werden unter δ²) gebracht. — Konz. werden als *Bleiextrakt, Extractum Saturni*, verdünntere als *Bleiessig, Liquor Plumbi subacetici, Acetum Saturni s. Lythargyri* bezeichnet.

δ¹) *Bleiessig.* — S. a. unter a⁵, γ).

1. *Zusammensetzung.* — Der gewöhnliche, arzneilich benutzte ist ein Gemisch von $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [$2H_2O$?] mit etwas, Löwe (407), überschüssigem, Kubel (181), $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Die Lsg. des Gemischs ist ionisiert nach: $2Pb(C_2H_3O_2)_2 \rightleftharpoons [PbAc]^+ + [PbAc_3]^-$ und $Pb(OH)C_2H_3O_2 \rightleftharpoons [PbAc]^+ + [OH]'$. C. Blomberg (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030). Der aus 6 T. Bleizucker und 7 T. Bleiglätte enthält neben a⁵) auch etwas a⁴). Löwe (396). Bei 19 : 22 (1 : 1 Mol.) bleibt ein weißer Satz, a²) [?], zurück und geht a⁵) in Lsg.; bei 19 : 9.5 (1 : ³/₇) weniger Satz, in Lsg. a⁵) mit etwas a⁷); bei 19 : 6.3 (1 : etwas über ¼) sehr wenig Satz, in Lsg. großenteils a⁴), das aber durch A. nicht fällt [?] und noch mehr PbO auf-

nehmen kann. J. A. BUCHNER (*Repert.* 81, (1843) 296). Bleiessig ist eine Lsg. von $2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$. KOLBE; GERHARDT; LIEBIG. Vorzuziehen ist eine durch w. Digerieren von 1 T. PbO, 3 $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 5 1/2 W. erhaltene Lsg. von $PbO,2Pb(C_2H_3O_2)_2$; D. 1.360. WITTSTEIN (211).

2. *Bereitung.* — Die Glätte muß frei von CO_2 und Fremdmetallen sein. — Man kocht Essig mit überschüssiger Glätte ein und filtriert. [Alte Darst.] [Näheres: WITTSTEIN (186).] — 1. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ und PbO (1:1 Mol. oder weniger) durch Digerieren in der Kälte oder Wärme oder durch Kochen oder durch allmähliches Eintragen des PbO in die h. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Man verreibt 3 T. rohes $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ mit 1 T. Bleiglätte, erhitzt mit 0.5 T. W. im bedeckten Gefäß auf dem Wasserbade, bis die gelbliche Mischung weiß oder rötlichweiß geworden ist, fügt allmählich 9.5 T. W. zu, erhitzt, bis höchstens nur noch ein kleiner Rückstand geblieben ist, läßt die trübe Fl. sich absetzen und filtriert. (D. Arzneib. III, 191). Man nimmt am besten 19:11 T. (2:1 Mol.). DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 257); BUCHNER; BERZELIUS (*Berz. J.-B.* 24, (1845) 222). Zur Bereitung einer konz. Lsg. verreibt man die Ausgangsstoffe mit so viel W., daß ein weicher Brei entsteht, läßt einige Min. unter gelegentlichen Rühren stehen, schüttelt in einer Flasche von Zeit zu Zeit und filtriert nach 12 Stdn. G. F. MERSON (*Pharm. J.* [4] 20, (1905) 70). Als Reagens ist die Lsg. von 112 g PbO und 380 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 1 l sehr geeignet. SIDERSKY (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* 3, (1885) 298). Für Fällungszwecke verreibt man lufttrocknes PbO und $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in äq. Mengen, bis die M. fast weiß ist, verrührt mit wenig h. W. zum gleichmäßigen Brei, füllt auf das gewünschte Vol. auf und filtriert. Für wss. Lsgg., deren Konz. nicht geändert werden soll, und für alkoh. wird die feste Verreibung benutzt. H. LANGECKER (*Biochem. Z.* 122, (1921) 34). Das PbO löst sich im $Pb(C_2H_3O_2)_2$ besonders schnell beim Digerieren in einer Ag-Schale. Man schm. 3 T. Bleizucker im Wasserbade, fügt 1 T. fein gepulverte, durch mäßiges Erhitzen von CO_2 befreite Bleiglätte zu, rührt die Mischung (15 Min.) um, bis sie vollständig weiß geworden ist, und löst in 10 T. h. W. Etwa vorhandenes Cu wird in einer verschließbaren Flasche durch blank geschabte Pb-Streifen abgeschieden. ROCHLEDER (*Dingl.* 148, (1858) 467). — 2. Man löst 2 T. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ in der Lsg. von 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$ in 4 bis 5 T. ausgekochtem W. durch Schütteln oder gelindes Erwärmen. LÖWE (407).

3. *Eigenschaften.* — Farblose klare Fl. Die D. (meist 1.235 bis 1.240) hängt von der Konz. und dem Gehalt an basischem Acetat ab. [Vgl. TRAUTWEIN (*Repert.* 81, (1843) 296); nach stärkerm Eindampfen über 1.28.] Schmeckt süß, zusammenziehend. Bläut rotes Lackmuspapier, rötet Phenolphthaleïn nicht [auch KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 179); J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1262)]. D. ARZNEIBUCH. Rötet Curcuma bald. GMELIN (645). — Scheidet im Sonnenlicht $PbCO_3$ ab. J. DAVY (*Edinb. phil. J.* [2] 6, (1828) 126). CO_2 (auch das im nicht ausgekochten W.) trübt und gibt einen wachsenden Nd., bis in der Lsg. nur noch sehr saures Salz ist. GMELIN (645). — Mit Bleiessig getränktes und dann getrocknetes Papier verbrennt beim Anzünden an der Luft wie Zunder. DÖBEREINER. — Ueber die Fällung durch KNO_3 s. VOGEL auf S. 271. Cl-W. oxydiert nicht so glatt wie a[4]) zu PbO_2. KJ-Lsg. fällt gelb. KUBEL (180). $FeCl_3$ gibt eine rötliche Mischung, die einen weißen Nd. (l. in 50 T. W.) absetzt, während die Fl. dunkelrot wird. $K_4Fe(CN)_6$ fällt nach Zusatz von Essigsäure weiß. D. ARZNEIBUCH. $Al_2(C_2H_3O_2)_3$-Lsg. (des Arzneibuchs, gleiche Vol.) setzt erst nach 5 bis 10 Min. allmählich $PbSO_4$ ab, fremde Sulfate enthaltende sofort einen weißen dicken Nd. F. RABE (*Pharm. Ztg.* 65, (1920) 199). K_2CrO_4 fällt gelb; $AgNO_3$ weiß. KUBEL (180). Verd. $HgCl_2$-Lsg. (1:100 T. W.) gibt einen starken Nd., wohl von Bleioxychlorid. [Unterschied von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg.] BÜCHNER (*Br. Arch.* 19, (1826) 270). — Viele organische Stoffe liefern Ndd. — Phenol gibt bei gehöriger Verd. eine milchige Fl.; Chrysarobin in alkoh. Lsg. einen schmutzig gelben Nd. [Vgl. die entsprechenden Rkk. bei a[4]), S. 464.] KUBEL (180). Mit Zuckerarten entstehen Saccharate, wl. in W., ll. in wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Das Drehungsvermögen der Zuckerlsgg. wird geändert. H. SVOBODA (*Z. Ver. Zuckerind.* 1896, 107; *C.-B.* 1896, I, 772). S. a. F. J. BATES und J. C. BLAKE (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 105; *Z. Ver. Zuckerind.* 1907, 314; *C.-B.* 1907, I, 1288).

Bleiwasser (Aqua Plumbi) der Apotheken ist eine Mischung von 1 T. Bleiessig mit 49 T. W.; *Goulards Wasser* eine aus 2 T. Bleiessig, 90 W. und 8 A. (D. 0.895). — Ueber Bleiessigersatz s. S. 164 oben.

δ²) *Andere Lösungen und Verbindungen von nicht angegebener Zusammensetzung.* — S. a. bei der Darst. von Bleiweiß [S. 445]. — 1. Aus Pb und Essigsäure bei Luftzutritt. [Vgl. bei $Pb(C_2H_3O_2)_2$.] Man oxydiert Bleifäden (Eingießen von geschm. Pb durch Siebe in W.) durch abwechselnde Behandlung mit Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und Luft und bringt in Essigsäure. L. Brumleu (*Engl. P.* 731, 21. 3. 1860). Man läßt Pb mit Essigsäure 4 bis 6 Stdn., dann dieselbe Zeit an der Luft stehen, gibt wieder die Essigsäure zu usf., bis die Fl. die D. 1.145 hat. H. B. Condy (*Engl. P.* 18705, 21. 12. 1888). Man befeuchtet abwechselnd Pb mit Essigsäure und setzt es der Luft aus. A. T. Eyton (*Engl. P.* 107115 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 872). Aus Pb, Essigsäure und Luft unter Druck. Gebr. Heyl & Co. u. A. Wultze (*D. R.-P.* 173105, 3. 11. 1904). [S. a. unter Bleiweiß, β⁵), S. 445.] Unten einströmende Druckluft hebt eine verhältnismäßig niedrige Schicht Essigsäure (oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg.) hoch. Sie rieselt dann über Pb hinab. *Westdeutsche Bleifarbenwerke Kalkow* (*D. R.-P.* 292960, 11. 5. 1912). — 2. Aus PbO und Essigsäure oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$. [S. a. unter δ¹).] Aus Bleiglätte und Essigsäure. L. Brumleu (*Engl. P.* 731, 21. 3. 1860). Aus 63 T. Glätte oder Massicot und der Lsg. von 30 Bleizucker in 400 W. Sehr geeignet zur Darst. von Bleiweiß. J. Chisholm u. M. H. Bellemois (*Engl. P.* 7895, 6. 12. 1838). — 3. Aus $PbCO_3$ und Essigsäure oder wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Erhitzen der Fl. mit Cerussit unter Rühren. E. Waller u. C. A. Griffin (*Engl. P.* 21545, 9. 12. 1891).

HCl, das gerade bis zur neutralen Rk. zugefügt wird, auch $PbCl_2$, setzt zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Bleioxychlorid um. L. Brumleu (*Engl. P.* 731, 21. 3. 1860; 2254, 5. 10. 1859). $PbSO_4$ und $PbCl_2$ werden in die basischen Salze übergeführt. F. M. Lyte (*Engl. P.* 10298, 11. 8. 1886). Man kann auch, um eine brauchbare Farbe zu erhalten, die Lsg., D. 1.315, mit H_2SO_4 gerade sauer machen und den Nd. mit einer weitern Menge der Lsg. δ²) digerieren. Lyte (*Engl. P.* 11889, 18. 9. 1886). $PbCO_3$ und basisches Bleicarbonat entzieht beim Schütteln in gewöhnlicher Temp. $Pb(OH)_2$ [s. bei Bleiweiß, S. 452]. Aehnlich entstehen mit $BaSO_4$,$BaCO_3$,$CaCO_3$ und $Zn_2(OH)_2CO_3$ bestimmte, teilweise wie Bleiweiß als Farbstoffe verwendbare Verbb. [s. diese]. Kaolin nimmt um 10.6%, ZnO um 0.6% an Gew. zu. E. Euston (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383). — Ueber Einw. von $Mg(C_2H_3O_2)_2$ s. unter Pb und Mg.

a⁶) $5PbO,3C_4H_6O_3$. *Bzw.* $2PbO,3Pb(C_2H_3O_2)_2$ [?]. — Ist in dem beim Polarisieren von Zuckerlsgg. gebrauchten Bleiessig enthalten. Brown (*Handbook of Sugar Anal.*, 207).

a⁷) $3PbO,2C_4H_6O_3$. *Zweidrittel saures Salz.* $PbO,2Pb(C_2H_3O_2)_2$. *Halb basisches Salz.*

α) *Wasserfrei.* — 1. Erhitzen von γ) über 90°. Schindler. — 2. Erhitzt man $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (wasserfrei) bis zum Schm. und dann fortgesetzt stärker, so verliert es ⅓ $C_6H_{10}O_3$ und erstarrt plötzlich zu einer grauweißen M. der Verb. [S. 472]. Matteucci (*J. Chim. méd.* 7, (1831) 419). So entsteht bei 270° bis 280°, je nach der Dauer des Erhitzens, überwiegend $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. diese, S. 468 und 466] oder ein wechselndes Gemenge beider. Löwe (413). — Weiße, Schindler, schmutzig weiße amorphe, Matteucci, poröse Masse. Wöhler (*Ann.* 29, (1839) 63). Entwickelt bei starkem Erhitzen Aceton mit viel CO_2. Matteucci. [S. a. unter $Pb(C_2H_3O_2)_2$, S. 474.]

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man löst durch Digerieren 56 T. fein gepulvertes CO_2-freies PbO in der Lsg. von 190 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ (1 : 2 Mol.) und verdunstet das Filtrat in der Leere über H_2SO_4 zum Kristallisieren. — 2. Man dampft die Lsg. von 396 T. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ und höchstens 190 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ (1 : 1 Mol.) schnell stark ein, läßt im verschlossenen Kolben erkalten, preßt nach 4 Tagen die sirupartige Mutterlauge von den Kristallen ab, trocknet zwischen Papier, pulvert,

trocknet in der Leere bei 100° und reinigt durch Lösen in absol. A., Filtrieren von etwa überschüssigem $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [oder $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$?] und Abdampfen zur Kristallisation..

Wasserhelle glänzende sechsseitige Tafeln und Blätter. Luftbeständiger als $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$. Verliert in der Leere über H_2SO_4 weder H_2O noch Säure. Schm. in der Hitze erst nach dem Verlust des H_2O. Reagiert alkal. — L. in 0.9 T. W. bei 12.75°, also reichlicher als $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$. Aus der Lsg. fällt wenig NH_3 die Verb. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, mehr NH_3 Bleihydroxyd oder in der Hitze PbO. CO_2 fällt $PbCO_3$. Die k. gesättigte Lsg. liefert mit einigen Tropfen Essigsäure Kristalle von $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$. Die Lsg. löst PbO zu $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$, wird durch Aufnahme des letztern und von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ sirupdick und verliert ihre Kristallisierbarkeit. Beim Digerieren mit PbO entsteht $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. — In A. schwerer l. als in W., aber leichter als $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$. Die k. gesättigte wss. Lsg. wird durch ein gleiches Vol. A. nicht gefällt. Die Verb. krist. [vgl. γ)] schöner aus h. wenig verd. A. als aus W. — Gef. 74.91% PbO (ber. 75.17). PAYEN (I; II; III).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Aus der mit ½ bis 2 Vol. A. gemischten konz. Lsg. von β). SCHINDLER. — 2. Die Lsg. von α) wird unter Luftabschluß zur Sirupdicke gedampft und bleibt einige Zeit stehen. WÖHLER. [WÖHLER gibt nicht an, ob β) oder γ) krist.] — Perlglänzende Blätter. SCHINDLER; WÖHLER. Schm. bei 90° unter Verlust von 2% (1 Mol.) H_2O, erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Gummi und wird bei weiterm Erhitzen wasserfrei. SCHINDLER. — Gef. 73.34% PbO, 22.60 $C_4H_6O_3$ (ber. 73.60, 22.44). SCHINDLER.

δ) *Lösung.* — Aus 75 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, 25 g PbO und 150 g W. durch 6stündiges w. Digerieren im verschlossenen Kolben. WITTSTEIN (204).

a[8]) $4PbO,3C_4H_6O_3,3H_2O$. *Dreiviertel saures Salz.* $PbO,3Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$. *Drittel basisches Salz.* — Praktisch nicht rein zu isolieren. — 1. Man kocht 6 T. verd. Essigsäure (1:5) mit 1 T. PbO im offenen Kolben, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird, und filtriert. WITTSTEIN (187). — 2. Aus wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und PbO [S. 463]. — Nadeln, gewöhnlich sehr klein, glänzend, seidig. Sll. in W. zu Fll. mit D. 1.93 bis 2.28. Unbeständig gegen seine Lsgg., bei 25° beständig gegen basische Lösungen zwischen 15.89% PbO, 48.95 $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 24.74 PbO, 49.21 $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Gef. aus dem Gleichgewichts-Diagramm [S. 463] 77.9% $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 4.2 H_2O (ber. 77.9, 4.3). JACKSON (2351, 2357).

a[9]) $PbO,4Pb(C_2H_3O_2)_2,19H_2O$ [?]. — Gleicht dem Bleizucker. [Analyse s. bei b, β), S. 475.] THOMSON.

b) *Normales Bleiacetat.* $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Das gewöhnliche krist. [β)] kannte schon im 15. Jahrhundert BASILIUS VALENTINUS.

α) *Wasserfrei.* — 1. Bildungswärme aus den Elementen 232.6 WE., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* **1**, 387); aus PbO und Essigsäure 3.15 bis 3.3. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 31; **78**, (1874) 1177; *Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, (1875) 95). — 2. Aus β) in der Leere über konz. H_2SO_4, sowie an der Luft über 40°, BERZELIUS (*Ann. Chim.* **94**, (1815) 298), PAYEN; durch gelindes Schmelzen unter fortwährendem Rühren, MITSCHERLICH; durch Erhitzen in der Retorte über 100°, MATTEUCCI (*J. Chim. méd.* **7**, (1831) 419; *Schw.* **63**, (1831) 236); durch abs. Alkohol. PAYEN. [S. a. unter β²).] — 3. Reinigung von den letzten Spuren $Pb(NO_3)_2$ durch Behandeln des geschm. mit Blei. F. HAHN (*86. Vers. d. Naturf.; Chem. Ztg.* **44**, (1920) 757).

Weiße staubige oder feste M., nach dem Schm. durch Abkühlen sechsseitige Tafeln. PAYEN. D. des pulvrigen 3.251 (Mittel aus 3.264 bis 3.238). H. SCHRÖDER (*Ber.* 14, (1881) 1609). — Schm. bei 204°, J. PETERSEN (*Z. Elektrochem.* 20, (1914) 328), in der Retorte bei 280° zu einer klaren Fl. MATTEUCCI. Elektrolyse der Schmelze liefert C_2H_6 und reichlich CH_4 [Weiteres s. unter Pb und Na sowie Zn]. PETERSEN; mit Hg-Kathode Pb und CO_2. Durch hauptsächlich pyrochem. Rkk. entstehen phenolartige (anscheinend) Stoffe. E. BERL (*Ber.* 37, (1904) 327). Beim Erhitzen in der Leere tritt bei 200° sehr langsame Gasentw. auf, die bei 240° etwas lebhafter wird und sehr lange bei fortgesetztem Saugen anhält (19 Stdn.). Dabei ändert sich die Farbe kaum und sublimieren lange weiße Nadeln. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 111). Die Schmelze wird bei 230° lebhaft zers. PETERSEN (329). Bei der trockenen Dest. entwickeln sich unter Sieden Essigsäure und Aceton; nach einiger Zeit entsteht poröses basisches Salz (85.84%), das bei stärkerem Erhitzen in CO_2, CH_4, Aceton, wenig Essigsäure und 66.02% lockeren grauen Rückstand zerfällt, der Pb im Gemenge mit etwas (2.24%) C ist. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 256). Die Essigsäure und wenig Aceton [Aceton und CO_2, WÖHLER] entwickelnde Schmelze färbt sich bräunlich und erstarrt bei stärkerem Erhitzen in der Retorte plötzlich zu $PbO,2Pb(C_2H_3O_2)_2$, das in stärkerer Hitze den Rest der Essigsäure als CO_2 und Aceton abgibt. MATTEUCCI. Der Rückstand enthält etwas $PbCO_3$. WÖHLER. Beim Erhitzen an der Luft hinterläßt die Schmelze schließlich ein Gemenge von PbO und Metallkugeln. Mit der Lsg. getränktes und dann getrocknetes Papier verbrennt beim Anzünden wie Zunder. DÖBEREINER. Bei der trocknen Dest. von 2 T. mit 1 T. trocknem Pariserblau entwickeln sich reichlich CO_2 sowie CO und geht eine äth. Fl. über, deren bei 71° sd. Anteil vielleicht ein Gemenge von 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Acetonitril ist, während der bei 80° übergehende als eins von 2 Mol. Acetonitril und 1 Mol. Aceton angesehen werden kann. In höherer Temp. folgt ein gelbes Oel, dann viel $(NH_4)_2CO_3$. Schließlich bleibt ein pyrophorischer Rückstand. LÖWIG u. SCHWEIZER (*Ann.* 75, (1850) 350). — S (10%) liefert bei 180° unter Luftabschluß Essigsäure als Hauptprod. und wenig (45 ccm aus 150 g) Gasgemisch aus 36.2% H, 0.8 O, 37.0 CO und 11.8 C_nH_{2n} (n = 1.9). PETERSEN (331). — [Folgende Löslichkeitsbestt. in W., Ameisensäure und Alkaliacetat sind großenteils mit β) ausgeführt; die Ergebnisse auf α) ber.] L. in W. bei 25° zu 35.9% oder in 1000 Mol. W. 31.03, J. J. FOX (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 880); 50 g in 100 g Wasser. O. ASCHAN (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1117). In 100 T. W. lösen sich 54.38 T. bei 25°, 87.77 bei 35°, 154.25 bei 45°. Y. OSAKA u. R. HARA (*Mem. Coll. Sci. Kyoto* 2, (1917) 147). Lösungswärme bei 16° (440 Mol. W.) + 1.32 WE. (fest). BERTHELOT. [Eigenschaften der Lsgg. unter δ).] — El. Widerstand der gesättigten Lsg. in A. bei 25° 4100 Ohm (A. 90000). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 110). — L. in Ameisensäure, 0.99 in 100 g 95%ig. bei 21°. 100 ccm Lsg. enthalten 0.1546 g. ASCHAN. — Die Lsgg. in $K_2C_2H_3O_2$ haben bei 25° die Zus. 13.87% $KC_2H_3O_2$, 38.05 $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 48.06 W. und 15.40, 36.91, 47.69; oder auf 1000 Mol. W. 52.97 (59.25) Mol. $KC_2H_3O_2$, 43.90 (42.88) Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Aus h. Lsgg. scheidet sich beim Abkühlen kristallinisches $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$ aus. Eine gesättigte Lsg. in $NaC_2H_3O_2$ enthält 12.58% $NaC_2H_3O_2$, 32.40 $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 55.02 W. oder auf 1000 Mol. W. 50.2 Mol. $NaC_2H_3O_2$ und 32.6 $Pb(C_2H_3O_2)_2$. FOX (887, 888). — Die grünliche Phosphorescenz des CaS wird beeinflußt. Ein Prod. aus 100 T. Kalk von Hypopus, 30 T. Schwefel, 10 Stärke zeigt bei 0.035 T. Bleiacetat sehr schöne gelblichgrüne Phosphorescenz. Bei 0.400 T. verschwindet die grüne Farbe, die Phosphorescenz wird gelblichweiß und vermindert sich stark. Bei 1.60 T. tritt das Gelb noch mehr hervor. Bei 3.5 T. wird die Phosphorescenz (ähnlich wie durch Mn) orange. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* 103, (1886) 600; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 302).

			Berzelius.	Payen.
PbO	224	68.71	68.52	68.87
4C	48	14.72	14.75	14.38
6H	6	1.85	1.99	1.86
3O	48	14 72	14.74	14.89
$PbO,C_4H_6O_3$	326	100.00	100.00	100.00

β) Mit 3 Mol. H_2O. — Technisch als *Bleizucker*, *Saccharum Saturni*, pharmazeutisch als *Plumbum aceticum* (rein und crudum). — Im großen nach (1), (2) oder (6) dargestellt. Verf. (2) wird jetzt meist bevorzugt. Nicht gereinigter Holzessig liefert den „braunen" Bleizucker, während man sonst den „weißen" erhält.

β¹) Darstellung. — 1. Aus Pb und verd. Essigsäure unter Mitwirkung der Luft. Man läßt das zur Hälfte mit Essig übergossene Pb in flachen Schalen unter häufigerem Umwenden an der Luft stehen. Oder man übergießt gekörntes oder in dünne Blättchen durch Eingießen in W. verwandeltes Pb mit Essig, läßt diesen bald in einen zweiten, aus diesem in einen dritten usf. Bottich ab und wiederholt dies mit längeren Pausen, wenn das Pb sich mit einem bläulichweißen Häutchen bedeckt hat. Bérard (*Pogg.* **14**, (1828) 285); Habich (*Dingl.* **140**, (1856) 122). Acetat [welches?] bildete sich auf Pb, das mit Al in Berührung war, im Gärkeller einer Brauerei. C. Reichard (*Pharm. C.-H.* **52**, (1911) 1395). Man arbeitet mit verdichtetem O bei 50° bis 60°, A. Schmidt (*D. R.-P.* 94497, 16. 8. 1896; *Engl. P.* 7192, 19. 3. 1897); preßt Luft in die Essigsäure, die gut verteiltes Pb vollständig bedeckt. Aus 30000 kg Pb, das sich sofort zu lösen beginnt, und 720 kg 80%ig. auf 8.8 cbm verd. Essigsäure werden in 3 Stdn. gegen 3700 kg Salz erhalten. Gebr. Heyl & Co. u. A. Wultze (*D. R.-P.* 173521, 12. 6. 1904). Man fügt ein oxydierendes Mittel (HNO_3, Nitrate, Nitrite, PbO_2) zu. J. Löwe (*Engl. P.* 9858, 6. 7. 1888). — 2. Aus PbO und verd. Essigsäure. Diese wird zweckmäßig in Dampfform unter die Glätte geleitet. Man kann die Lsg. dann ohne Abdampfen krist. lassen. Gentele bei Gmelin (647 [1848!]). Damit die Dämpfe von Anfang an säurereich sind, sättigt man den Essig mit NaCl. Die Glätte wird mit Quarzkörnern gemengt. Die h. Lsg. wird mit 36° Bé. abgezogen. Stein (*Dingl.* **124**, (1852) 121; **138**, (1855) 376). Man stellt durch Einrühren von PbO in 60%ige Essigsäure bei höchstens 65° eine bei dieser Temp. 70° bis 72° Bé. starke Lsg. her. Die 99%ige Bleiglätte (103 kg) soll kein Fe und Al, die 60%ige Essigsäure (100 kg) kein Empyreuma und keine homologen Säuren enthalten. Der Lösebottich aus pitch pine oder polnischer Kiefer ist mit Rückflußkühler versehen. Die saure Lsg. wird mit Mutterlaugen gemengt, sodaß sie auf 50 bis 52° Bé. kommt, bei etwa 60° geklärt unter gleichzeitigem Fällen von Cu durch Pb, filtriert und langsam krist. gelassen. Die kleinen Kristalle werden von den Resten der 35 bis 37° Bé. starken Mutterlauge durch Abschleudern befreit und in Kästen mit Leinwandböden bei höchstens 30° unter Luftverd. getrocknet. Größere Kristalle aus den 60° w. Lsgg. von 70° Bé. durch tägliches Sinken der Temp. um 3°. Aus 60 kg Bleiglätte und 55 kg Essigsäure 100 kg Bleizucker. C. Bauer (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1). [Polemik mit Juergensen & Bauschlicher (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 324, 370).] — 3. Erhitzen von PbO mit Aethylacetat bei Ggw. von Wasser. L. J. Simon u. G. Chavanne (*Norw. P.* 30362, 19. 7. 1917; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 97). — 4. Aus $PbSO_4$ durch Ammonium- oder Alkaliacetatlsg. [Vgl. S. 304, 305.] Es entstehen Ionen $[Pb(C_2H_3O_2)_3]'$. NH_3 begünstigt die Rk., wahrscheinlich durch B. von Komplexen mit Pb¨. C. Blomberg (*Chem. Weekbl.* **11**, (1914) 1030). Man läßt konz. Alkaliacetatlsg. bei 25° wirken. Fox (878). Aus unreinem $PbSO_4$ durch Erhitzen mit Kalkmilch im geschlossenen Gefäß unter Druck und Lösen des PbO in Essigsäure. F. Beltzer (*Rev. gén. chim. pure appl.* **6**, (1903) 175). — 5. Aus $PbCO_3$. Von überschüssigem $PbCO_3$ lösen 100 T. mäßig starke Essigsäure beim Stehen in der Kälte 29.32 T. PbO., nach Verd. mit 800 T. W. 20.02 und mit 1600 T. W. 16.26. G. Bischof (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 181). Auf Cerussit wirken Essigsäuredämpfe. Th. Cobley (*Engl. P.* 20, 4. 1. 1861). — 6. Aus basischen Bleiacetaten. Man erwärmt Essig im Kupferkessel mit einigen Pb-Platten, um das Lösen des Cu zu hindern und das sich aus der Glätte lösende Cu zu fällen, trägt Bleiglätte, unreines Bleiweiß usw. in solchen Mengen ein, daß Bleiessig entsteht, dekantiert, dampft ab, setzt Essig zu, bis Lackmus sich rötet, seiht durch einen Spitzbeutel und läßt krist. Die Mutterlauge kann noch wiederholt abgedampft und mit Essig versetzt werden.

Aus 1 T. Glätte gegen 1½ T. Bleizucker. MITSCHERLICH. — 7. Reinigen von $PbCO_3$ und braun färbenden Stoffen durch Umkristallisieren aus wenig Essigsäure enthaltendem W. [alte Angabe; auch R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2347)]; der Lsgg. von teerigen Stoffen durch neutrale Seifen- oder Pflasterlsg. (Kaliumoleat). A. SCHMIDT (*D. R.-P.* 96764, 3. 12. 1896).

β[2]) *Eigenschaften.* — Wasserhelle glänzende monokline Prismen. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, (1817) 374); JACKSON (2351); $a:b:c = 2.1791:1:2.4790$; $\beta = 70^0\ 12'$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, (1853) 25). Nach zweimaligem Umkrist. des reinen von KAHLBAUM, Absaugen und Trocknen auf Fließpapier: rein weiße, perlmutterähnlich schillernde feine Nädelchen. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 389). Sehr große Kristalle in beschränkter Zahl entstehen schon unter gewöhnlichen Bedingungen. Sie wachsen in gesättigten Lsgg. noch längere Zeit regelmäßig weiter. C. v. HAUER (*Z. Kryst.* 6, (1882) 527). Aus übersättigter Lsg. (200 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 75 ccm h. W.) tritt in der einen durch eine Membran von einander geschiedenen Abteilungen Kristallisation ein, wenn man in die andere einen Kristall der Verb. bringt und die Membran durchlässig für W. ist. J. H. WALTON JR. (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 495; 15, (1911) 48). Isomorph mit Strontium- und Baryumacetat. MITSCHERLICH. — D. 2.575, THOMSON (*Ann. Phil.* 14, (1813) 382; 18, (1815) 142); 2.496. BUIGNET (*J. Pharm. Chim.* [3] 40, (1861) 161). D. 2.540 von frischen Kristallen nach dem Pulvern und schnellen Pressen zwischen Fließpapier; 2.560 (2.599) von lufttrocknen mit Spuren beginnender Verwitterung. SCHRÖDER. — Refraktionsäquivalent 23.77. A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 502). — Schmeckt süß, zusammenziehend; färbt Veilchen grün. MORVEAU. So reagiert auch die Lsg., in die CO_2 geleitet ist, bis sie Lackmus rötet. Nur die aus sehr saurer Lsg. erhaltenen Kristalle röten Lackmus. WALCHNER (*Schw.* 48, (1826) 257). — Verwittert etwas in trockner w. Luft durch Verlust von H_2O und Essigsäure und Anziehung von CO_2. Ist die Luft nicht völlig mit W.-Dampf gesättigt, so wird kein CO_2 aufgenommen, falls auch Essigsäure verdunstet. HOCHSTEDTER (*J. prakt. Chem.* 26, (1842) 338). Die Dampfspannung bleibt bis zur Entwässerung ungeändert. Relative bei 14.9° 0.34, bei 21° 0.39, W. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* 20, (1887) 2977; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 258); abs. bei 12.5° 2.92 mm Hg, 15.8° 4.29, 20.9° 6.81, 30.1° 24.91. PICK u. AHRENS bei R. ABEGG u. FR. AUERBACH (*Handb. anorg. Chem.*, Leipzig 1909, III, 2, 733). Bei andern Präparaten (Handels- und gereinigtem Salz) fiel von 1 Mol. H_2O der Dampfdruck sehr schnell und wurde minimal bei ½ Mol. noch zurückgehaltenem H_2O. Wird dieser Rückstand an feuchte Luft gebracht, so treten in trocken gehaltener Atm. höhere und weniger konstante Spannungswerte auf. Eine abweichende Stellung des letzten H_2O-Mol. ist daraus nicht zu folgern. MÜLLER-ERZBACH. Verliert das H_2O in der Leere über H_2SO_4, BERZELIUS, bei 0° in 8, bei 22° in 2 Tagen; in letzterm Falle bei längerer Dauer etwas Säure. Auch an der Luft über 40° wasserfrei. PAYEN. Schm. bei 75.5°, MATTEUCCI, und erstarrt dann beim Erkalten erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Masse. MARX (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 143). Verliert bei allmählich über 100° steigender Hitze unter Sieden sein H_2O (ohne Säure) und erstarrt dann bei dieser Temp. zu α). MATTEUCCI. — L. in 2.3 T. W., D. ARZNEIBUCH (239), in 1 T. von 40°, WENZEL, in etwa ½ T. sd. PAYEN. L. in W. zu 35.5%. JACKSON (2351). [S. a. unter α), S. 472.] 1 Mol. bindet beim Lösen in 240 Mol. W. bei 11° 5.5 WE., BERTHELOT; in 800 Mol. 6.14. J. THOMSEN (*Ber.* 6, (1873) 710). [Eigenschaften der wss. Lsgg. unter δ).] — H_2O_2 wird nicht nur in wss. Lsg., sondern auch in Lsg. in Amylalkohol, Amylacetat, Isobutylalkohol und Chinolin katalytisch zers. J. H. WALTON u. DE WITT O. JONES (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 1956). — N_2H_4 (wasserfrei) gibt beim Stehen mit dem festen Salz einen schwarzen Nd. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). — KSH-Lsg. reduziert unter geeigneten Bedingungen zu einem Metallskelett. KJ-Lsg.

liefert eine federförmige weiße M. (heteromorphes PbJ_2?), die mit W. gelb wird. J. MYERS (*Ber.* 6, (1873) [*Corresp.*] 440). — Abs. A. entzieht H_2O, vollständig, wenn er öfter erneuert wird. PAYEN. Zll. in A., DÖBEREINER; in 29 Teilen. D. ARZNEIBUCH. 95%ig. A. scheidet aus demselben Vol. bei 22° gesättigter wss. Lsg. in einigen Tagen Säulen ab oder gibt, wenn diese nicht erscheinen, beim Schütteln sogleich einen kristallinischen Nd. PAYEN. Abs. A. fällt einen Teil der Verb. kristallinisch aus der gesättigen Lsg. in A., D. 0.828. REICHENBACH (*Schw.* 62, (1831) 145). Ae. scheidet aus der alkoh. Lsg. die Verb. als Kristallpulver ab. DÖBEREINER. Tetrathioäthylhydrochinon liefert in alkoh. Lsgg. eine gelbe Doppelverb., Tetrathioäthylchinon + Natriumäthylat einen gelben Nd. J. L. SAMMIS (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 1120). — Glycerin löst bei 20° in 100 g von D. 1.2326 (86.5%ig.) 129.3 g, von D. 1.2645 (98.5%ig.) 143.0. K. HOLM (*Pharm. Weekbl.* 58, (1921) 1033). — Löslichkeit in Ameisensäure und Alkaliacetat s. unter α) [S. 472]. — Beständig gegen seine, gegen saure und gegen basische Lsgg., die bis zu 15.9% PbO enthalten. JACKSON (2351, 2357).

Verwendung zur Darst. anderer Pb-Verbb., namentlich Farben, als Beize in der Färberei, als Reserve im Zeugdruck; auch in andern Gewerben [s. dazu S. 162 unter F.]; in der Medizin [S. 157 und Nachtrag] wie Bleiessig. Emulsionen bewähren sich bei Darmblutungen. E. MARET (*Münch. Med. Wchschr.* 65, (1918) 242).

			BERZELIUS.	THÉNARD.	DÖBEREINER.	THOMSON. I.	THOMSON. II.
PbO	224	58.95	58.71	58	62	59.26	59
$C_4H_6O_3$	102	26.84	26.97	26	28	26.46	22
$3H_2O$	54	14.21	14.32	16	10	14.28	19
$PbO,C_4H_3O_3,3H_2O$	380	100.00	100.00	100	100	100.00	100

THÉNARD (*Gehl*, 1, (1803) 335). — I. ist der eigentliche Bleizucker, II. [dessen Kristalle keine Unterschiede zeigen] die Verb. $PbO,4Pb(C_2H_3O_2)_2,19H_2O$. — Eine bläulichgrüne Probe von Plumbum aceticum enthielt Berlinerblau. A. SCHNEIDER (*Pharm. C.-H.* 36, (1895) 550). — Prüfung von unreinem s. S. 166 unten. — Die Lsg. von Plumbum aceticum crudum in 3 T. W. darf opalisieren, muß aber mit $K_4Fe(CN)_6$ einen weißen Nd. geben. D. ARZNEIBUCH.

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Zweimal im Winter erhalten (1888/89) [bei tiefer Temp.?]. — Farblose durchsichtige rhombische Tafeln (010, 110, 101). Beim Liegen undurchsichtig, schließlich milchigweiß. D. 1.689. Schmp. 22° [oder ist 72° F. im Original Druckfehler?]. — Gef. (wohl an etwas feuchtem) 40.60% Pb, 23.19 $C_2H_3O_2$ (ber. 40.98, 23.37). A. E. FASNACHT u. C. R. LINDSEY (*Chem. N.* 61, (1890) 196).

δ) *Wäßrige Lösungen.* δ[1]) *Physikalische Eigenschaften.* — Die *Dichte* der Lsg. von 3 T. β) in 15 T. W. ist 1.111. TRAUTWEIN (*Repert.* 81, (1843) 296). Nach G. TH. GERLACH (*Dingl.* 181, (1866) 124; *Z. anal. Chem.* 8, (1869) 265):

$\%Pb(C_2H_3O_2)_2$	4.29	8.58	12.86	17.15	21.44	25.73	30.01	34.30	38.59	42.88
$D.^{15}_{5}$	1.0319	1.0654	1.1010	1.1384	1.1784	1.2211	1.2669	1.3163	1.3695	1.4271

Nach GERLACH (*Dingl.* 186, (1867) 22; *Monatsschr. Gewerbever. Cöln* 1867, 281):

% β)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$D.^{15}_{15}$	1.0000	1.0064	1.0127	1.0191	1.0255	1.0319	1.0386	1.0453	1.0520	1.0587
% β)	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$D.^{15}_{15}$	1.0654	1.0725	1.0796	1.0867	1.0939	1.1010	1.1084	1.1159	1.1234	1.1309
% β)	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
$D.^{15}_{15}$	1.1384	1.1464	1.1544	1.1624	1.1704	1.1784	1.1869	1.1955	1.2040	1.2126
% β)	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
$D.^{15}_{15}$	1.2211	1.2303	1.2395	1.2486	1.2578	1.2669	1.2768	1.2867	1.2966	1.3064

% β)	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
$D.^{15}_{15}$	1.3163	1.3269	1.3376	1.3482	1.3588	1.3695	1.3810	1.3925	1.4041	1.4156	1.4271

Nach A. C. OUDEMANS JR. (*Z. anal. Chem.* 7, (1868) 421) (Luftleere):

$\%Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
D.[14]	0.9993	1.0057	1.0121	1.0186	1.0251	1.0317	1.0384	1.0452	1.0520

%β)	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
D.[14]	1.0589	1.0659	1.0729	1.0800	1.0872	1.0945	1.1018	1.1092	1.1167	1.1243
%β)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
D.[14]	1.1321	1.1399	1.1478	1.1559	1.1641	1.1724	1.1808	1.1894	1.1981	1.2069
%β)	29	30	31	32	33					
D.[14]	1.2151	1.2248	1.2339	1.2432	1.2525					

Nach SALOMON (*Dingl.* 234, (1879) 225):

%β)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D.	1.0062	1.0124	1.0186	1.0248	1.0311	1.0373	1.0435	1.0497	1.0559	1.0622
%β)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D.	1.0684	1.0746	1.0808	1.0870	1.0932	1.0994	1.1056	1.1118	1.1180	1.1242
%β)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
D.	1.1302	1.1362	1.1422	1.1482	1.1543	1.1603	1.1663	1.1723	1.1783	1.1844
%β)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
D.	1.1903	1.1963	1.2022	1.2082	1.2142	1.2201	1.2261	1.2320	1.2380	1.2440
%β)	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
D.	1.2499	1.2558	1.2617	1.2677	1.2735	1.2794	1.2853	1.2912	1.2971	1.3030

[S. a. unter Leitfähigkeit.] — *Brechung:* Exponenten n der Lsgg. mit m g-Aeq. $Pb(C_2H_8O_2)_2$ in 1 l bei 18° für die D-Linie (Na-Licht) (für W. n = 1.33327) und Dispersion Δ_n für H_γ und H_α nach A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 502):

m	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
n	1.33511	1.33691	1.34213	1.35075	1.36770
$10^3 \times \Delta_n$	1380	1365	1329	1311	1291

Ionenmoduln der Lichtbrechung für Pb: HEYDWEILLER (517). Refraktionsäquivalent für das gel. $\frac{1}{2}$-Mol. 24.73, für das gel. Ion 24.50. HEYDWEILLER (519). Refraktions-Aeq. 24%ig. Lsg. (A-Linie) 64.87. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 189). Atomistische Brechung des Pb 23.04 (n), 12.89 (n^2). A. GHIRA (*Atti dei Linc.* [5] 3, (1894) I, 328; *Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 320). Die Birotation von Glukoselsg. wird, außer im Grenzfall, herabgesetzt, bzw. ihr Rückgang beschleunigt. H. TREY (*Z. physik. Chem.* 72, (1897) 427, 433). — *Lackmuspapier* wird gerötet, Curcumapapier gebräunt. G. C. WITTSTEIN (*Repert.* 84, (1844) 186). Amphoter. Die saure Rk. auf Lackmus ist etwas stärker als die alkal. Letztere tritt deutlich auch dann auf, wenn der Bleizucker frisch bereitet ist und stark nach Essigsäure riecht. ALTMANN (224). Taucht man Lackmuspapier in die Lsg., so treten übereinander eine „basische", „saure" und „feuchte" Zone auf. Die erstere zeigt sich in gleicher Weise durch Bläuung von Lackmus wie durch Bräunung beim Einbringen in H_2S. Die „saure" enthält kein Blei. ZD. H. SKRAUP (*Monatsh.* 30, (1909) 675).

Hydrolysen-Grad etwa 1.2, fast unabhängig von der Verd. Gef. ($\frac{1}{2}$ $Pb^{\cdot\cdot}$) nach dem Ausschüttlungsverf. für $\frac{1}{2}$ n. 1.23, $\frac{1}{4}$ n. 1.19, $\frac{1}{8}$ n. 1.16, $\frac{1}{10}$ n. 1.48, $\frac{1}{20}$ n. 1.20, die beiden letzten Werte kolorimetrisch. N. LÖFMANN (*Z. anorg. Chem.* 107, (1919) 241). — Die *Dissoziation* beträgt bei 100° 5%, H. C. DEBBITS (*Ber.* 5, (1872) 820); ist bei 25° gering, in 0.1 n. Lsg. 37.6%, wenn man annimmt, daß 1 Mol. in 3 Ionen gespalten ist. A. A. NOYES u. W. H. WITHCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 756). [S. die Leitfähigkeit.] Wie bei $PbCl_2$ [S. 332] ist zweistufige Dissoziation: $Pb(C_2H_8O_2)_2 = [PbC_2H_3O_2]^{\cdot} + [C_2H_8O_2]'$ und $[PbC_2H_8O_2]^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + [C_2H_8O_2]'$ anzunehmen. $[PbC_2H_8O_2]^{\cdot}$ vereinigt sich mit $[PbJ]^{\cdot}$, J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 4), und mit $[PbCl]^{\cdot}$.

J. White (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 218). [Näheres unter Pb, C und Halogene.] In Lsg. ist anzunehmen $2Pb(C_2H_3O_2)_2 \rightleftharpoons [Pb(C_2H_3O_2)]^{\cdot} + [Pb(C_2H_3O_2)_3]'$. $PbAc^{\cdot} \rightleftharpoons Pb^{\cdot\cdot} + Ac'$; $PbAc_3' \rightleftharpoons PbAc^{\cdot} + 2Ac'$. Dies erklärt die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonz. 0.01 bis 0.001, den isotonischen Koeffizienten i = 1.05 (statt bis 3), die äq. Leitfähigkeit 9.4 der n. Lsg. und die Löslichkeit von $PbSO_4$ in $(NH_4)C_2H_3O_2$. C. Blomberg (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030; *Z. Elektrochem.* 21, (1915) 438). Konz. Lsgg. enthalten komplexe Ionen $PbAc_3'$, weil die EMK. in äq.-n.-Lsg. 0.48 Volt gegen die n.-HgCl-Elektrode in n. KCl ist (gegen 0.15 für normale Ionenkonz.), und weil die Leitfähigkeit niedrig ist [äq. 7.0 nach Chroustshoff (*Compt. rend.* 108, (1889) 1003)]. Die komplexen Ionen nehmen bei Ueberschuß an freier Säure zu. Ihre Ausscheidung veranlaßt vielleicht irreversible B. von PbO_2. W. Conrad (*Beiträge zum elektrochem. Verhalten des Bleis, Dissert., Göttingen* 1903, 21, 58). Aus dem Potential ε_c (gegen die n.-Elektrode) von Pb gegen verschieden konz. Lsgg.: 0.473, 0.478, 0.489 Volt ergibt sich die Konz. an $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen zu 7 in äq.-n.-Lsg., 3 in 0.1 n., 1 in 0.01 n. Diese ist kleiner als bei $PbCl_2$ und noch kleiner als bei $Pb(NO_3)_2$. Die Zahl der komplexen Ionen nimmt bei Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ [s. a. unter Pb und Na] zu. St. Labendzinski (*Zur Kenntnis der Konstitut. von Salzlsgg., Dissert., Breslau* 1904); R. Abegg (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78).

Gefrierpunkterniedrigung bei 1 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 100 g W. (0.038 Mol./l) 0.068, mol. 22.2, F. M. Raoult (*Compt. rend.* 98, (1884) 1047; *Ann. Chim. Phys.* [6] 4, (1885) 407); nach L. Kahlenberg (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 583):

g-Salz in 100 ccm W.	7.818	3.909	1.9545	0.9772
Mol. in 1 l	0.241	0.1203	0.0601	0.0301
Δ	0.54	0.34	0.20	0.13;

nach P. Calame (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 407):

g-Mol. in 1 kg W.	Δ	0.54	0.34	0.20	0.13
	gef.	0.290	0.183	0.108	0.070
	ber.	0.206	1.103	0.052	0.026
	Verhältnis	1.41	1.78	2.08	2.69

Das bei —1.4° erstarrende Kryohydrat hat 82.3 Mol. H_2O. Fr. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] 6, (1878) 35). — *Dampfdruckerniedrigung* bei 100° nach G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 42):

g-Mol. in 1000 g W.	0.5	1	2	3	4	5	6
mm Hg	8.0	14.1	23.3	33.0	41.8	50.2	59.3

Leitfähigkeit [s. a. S. 116] bei 23° nach G. Jäger (*Ber. Wien. Akad.* [II] 96, 317; *Monatsh.* 8, (1887) 721):

g-Val.	1/80	1/160	1/320	1/640	1/1280
absolut	608	370	222	128	72
relativ	48 640	59 200	71 040	81 920	92 160

Molarleitfähigkeit (μ) bei 25° (die Eigenleitfähigkeit des W., 1.3×10^{-10}, nicht abgezogen) nach H. Ley (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 246):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	35.4	44.2	54.0	64.2	74.4	84.0

Molarleitfähigkeit (μ) und proz. Dissoziation (α) nach H. H. Hosford u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* 46, (1911) 255):

	0°		12.5°		25°		35°	
v	μ	α	μ	α	μ	α	μ	α
4	11.2	12.76	16.4	13.16	22.1	13.35	27.0	13.59
8	16.0	18.22	23.3	18.70	31.2	18.85	37.8	19.02
32	28.8	32.80	41.4	33.23	54.9	33.17	66.2	33.32
128	46.4	52.85	66.3	53.21	87.1	52.63	104.2	52.44
512	65.3	74.38	92.7	74.40	123.1	74.[illegible]	146.2	73.58
1024	74.5	84.86	108.2	86.84	139.1	84.05	167.2	84.15
2048	84.3	96.02	119.4	95.83	156.8	94.74	189.1	95.17
4096	87.8	100.00	124.6	100.00	165.5	100.00	198.7	100.00;

nach S. F. Howard u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* 48, (1912) 522):

	35°		50°		65°	
v	μ	α	μ	α	μ	α
4	27.00	13.18	34.57	13.25	41.42	13.13
8	37.98	18.54	48.18	18.46	58.12	18.42
32	66.83	32.62	84.36	32.33	102.61	32.52
128	105.95	51.72	132.56	50.80	158.54	50.25
512	152.89	74.63	191.61	73.42	228.18	72.32
1024	170.98	83.46	214.38	82.15	255.53	80.99
2048	191.50	93.47	242.06	92.75	289.42	91.73
4096	204.87	100.00	260.97	100.00	315.50	100.00

Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit in Hundertteilen nach Hosford u. Jones sowie Howard u. Jones:

v	4	8	32	128	512	1024	2048	4096
0° bis 12.5°	3.66	3.63	3.50	3.42	3.35	3.62	3.34	3.35
12.5° bis 25°	2.81	2.70	2.61	2.50	2.62	2.28	2.50	2.62
25° bis 35°	2.22	2.12	2.06	1.96	1.88	2.02	2.06	2.15
35° bis 50°	1.89	1.79	1.75	1.67	1.69	1.69	1.76	1.66
50° bis 65°	1.33	1.37	1.45	1.31	1.27	1.28	1.36	1.39

Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verd. $\Lambda_0 = 96$. Heydweiller.

D., ihr prozentischer äq. Unterschied gegen W. (Δ), el. Leitfähigkeit ($\varkappa$) in Ohm^{-1} cm^{-1}, Aequivalentleitfähigkeit (Λ) und elektrol. Dissoziationsgrad ($i = \Lambda : \Lambda_0$), sämtlich bei 18°, von Lsgg. der Konz. m (g-Aeq./l) nach A. Heydweiller (*Ann. Phys.* [4] 37, (1912) 749):

m	$D._{18}^{18}$	Δ	$\varkappa \times 10^3$	Λ	i
0.0811	1.00978	12.07	1.876	23.13	0.241
0.1615	1.01939	12.00	2.835	17.55	0.183
0.4024	1.04776	11.87	4.598	11.43	0.119
0.8030	1.09468	11.79	6.144	7.65	0.080
1 598	1.18686	11.69	7.51	4.700	0.049
2.292	1.26684	11.64	7.76	3.386	0.0352
3.425	1.39906	11.65	7.35	2.156	0.0222;

nach Noyes u. Whitcomb bei 25° (T nach den Angaben von Trey, L nach denen von Ley):

v	2	3	4	8	12	20 (T)	32 (L)	48	64 (L)
100 $\varkappa$	10.4	12.4	14.6	19.9	23.1	28.4	33.4	39.8	41.7
Λ	11.73	13.99	16.47	22.45	26.05	32.00	37.63	44.89	46.98
i	0.6019	0.5808	0.6256	0.6148	0.5800	0.5635	0.5234	0.5461	0.4662

v	128 (L)	192	256 (L)	512 (L)	1024 (L)
100 $\varkappa$	50.9	62.0	60.5	70.1	79.2
Λ	57.40	69.94	68.23	79.09	80.29
i	0.4121	0.5264	0.3623	0.3209	0.2947

Die Leitfähigkeit der 0.81%ig. Lsg. sinkt durch 2.25% Glukoseanhydrid von 1.5058 auf 1.4275. Trey (433). — *Elektromotorische Kraft* an der Grenzfläche einer 4.5- und 37.8%ig. Lsg. —0.0782 Volt. F. Paschen (*Wied. Ann.* 41, (1890) 337). [Im übrigen s. S. 477 bei Dissoziation.]

δ[1]) *Chemisches Verhalten.* — *Luft* [s. a. bei der Einw. von CO_2] *und Wärme.* — Zers. sich an der Luft in Essigsäure, die verdunstet, und niederfallendes $PbCO_3$. Hochstedter. Vgl. Denoit (*J. Pharm.* 20, (1834) 81). — Beim Kochen entweicht mit dem W. etwas Essigsäure. Völckel (*Pogg.* 58, (1843) 141). Erhitzen im geschlossenen luftleeren Rohr auf 175° zers. die 5%ige Lsg. wenig. J. Riban (*Compt. rend.* 93, (1881) 1142; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 158). — *Hydroxyde.* — KOH fällt beim Zutropfen zunächst $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$, das sich beim Umschütteln wieder löst, aus der Lsg. von $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei weiterm Zusatz von KOH von neuem fällt und durch überschüssiges KOH leicht in $2PbO,H_2O$ übergeht. Wird das $Pb(C_2H_3O_2)_2$

zu KOH gesetzt, so kann $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ erhalten werden. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 406). Kalk- und Barytwasser fällen die Lsg. von 1 T. Bleizucker in 8 bis 16 W. bei völligem Ausschluß von CO_2 nicht. BUCHOLZ (*Gehl.* **5**, (1805) 254). — *Stickstoffverbindungen.* — NH_3 verhält sich wie Kalkwasser, BUCHOLZ; wie KOH; doch besteht der endgültige Nd. nicht aus $2PbO,H_2O$, sondern aus seinem Gemenge mit $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. LÖWE (400). Beim Eintröpfeln der Lsg. in sehr überschüssiges NH_3 fällt in der Kälte weißes Hydroxyd, in der Hitze teils dieses, teils kristallinisches PbO. Tröpfelt man NH_3 zu der mit der doppelten Menge W. gemischten bei 22° gesättigten Lsg. so lange, bis das Gemisch schwach nach NH_3 riecht, so bleibt es klar, setzt aber nach einigen Stunden $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ ab. PAYEN. — *Schwefel* und *Verbindungen.* — [S. a. S. 144.] — S zers. beim Kochen. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1891) 804). H_2S schwärzt Bleipapier erst beim Befeuchten. R. E. HUGHES (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 491). K_2SO_4 fällt eine lose Verb. von $PbSO_4$ und K_2SO_4. TROMMSDORFF. Ggw. von Gummi erschwert die Fällung durch Sulfate. Die Lsg. von 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 3000 W. wird durch Na_2SO_4 gefällt. Enthält aber das W. 2% seines Gew. an Gummi gel., so zeigt sich der Nd. erst bei 1:1000 T. In Ggw. von 3% Gummi tritt er auch bei diesem Verhältnis nicht auf, wohl aber bei Zugabe von wenigen Tropfen HNO_3, HCl oder H_2SO_4. WALCKER (*N. Quart. J. Sc.* **3**, (1828) 376). $Na_2S_2O_8$ fällt aus verd. Lsgg. PbS_2O_8, KESSLER [Weiteres S. 310], das sich in wss. $NaC_2H_3O_2$ bei Zugabe von Essigsäure löst. P. LEMOULT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 422). Die dabei entstehende Verb. $2PbS_2O_8,Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. unter Pb,C,S] fällt aus konz. Lsgg. äq. Mengen unmittelbar. W. H. PERKINS u. A. TH. KING (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 300). — *Halogene* und *Verbindungen.* — [S. a. S. 146.] Verd. $HgCl_2$-Lsg. (1:100 T. W.) wird durch wenig $Pb(C_2H_3O_2)_2$ nicht getrübt. Da Bleiessig einen starken Nd. gibt [S. 469], läßt sich eine Beimischung von basischem zum normalen Acetat so leicht feststellen. BÜCHNER. J (in wss., stärker in alkoh. Lsg.) fällt PbJ_2 unter Entw. von CO_2 und B. von $CH_3CO_2CH_3$. Daneben können $Pb(JO_3)_2$, Essigsäure und Methylalkohol entstehen. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 232). Jodhaltige KJ-Lsg. fällt, PIFFARD, DOSSIER u. WEITH, ein ziemlich kompliziert zusammengesetztes K-Pb-Jodidcarbonat [s. unter Pb und K]. J. J. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* [2] **33**, (1878) 236). $HClO_4$ und Perchlorate liefern Verbb. mit komplexen Kationen und mit komplexen Anionen. Zu erstern gehören wahrscheinlich $[Pb_3(C_2H_3O_2)_5]ClO_4$, $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4](ClO_4)_2$ und $[Pb_2(C_2H_3O_2)_3]Cl_4$. Das komplexe Anion kann ein reines Perchloratanion sein, oder ein Hydroxoanion, wie in $Na[Pb_4(OH)_4(ClO_4)_5]$, oder ein Acetoanion, wie in $Na[Pb_2(ClO_4)(C_2H_3O_2)_4]$ und $Na[Pb(ClO_4)(C_2H_3O_2)_2]$. Auch l. basische Bleiperchlorate, wie $Pb_3(OH)_4(ClO_4)_2$ und $3Pb(OH)(ClO_4),2H_2O$, entstehen. Beide Arten von Komplexen enthält vermutlich $[Pb(ClO_4)_4][Pb_4(C_2H_3O_2)_6]$, $3H_2O$. Die Verbb. [s. unter Pb, C und N sowie Cl] schwärzen sich über dem Schmp. und explodieren heftig. R. WEINLAND mit R. STROH (*Z. angew. Chem.* **34**, (1921) 354). — *Phosphor* und *Verbindungen.* — [S. a. S. 144, 147 und 410.] Beim Erhitzen mit amorphem P, dessen Zers. des W. befördert wird, entsteht ein dichter Nd. von Pb, Bleiphosphat und einem unbeständigen Phosphid. C. F. CROSS u. L. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 249). Unterphosphorsäure wird weiß gefällt. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 322).

Kohlenstoffverbindungen. — [S. a. S. 144, 147, bei $3PbO,2CO_2,H_2O$, S. 434, 435, und $PbCO_3$, S. 455.] — CO_2 fällt basisches und normales Bleicarbonat, letzteres umso vollständiger, je verd. die Lsgg. sind. [Alte Angabe.] An Hundertteilen $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ werden gefällt nach A. ALTMANN (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 223):

aus Lsgg., die sind:

bei t°	2 n.	n.	0.5 n.	0.25 n.	0.2 n.	0.02 n.
20	32.80	49.63	67.11	73.12	77.02	80.21
30	27.24	41.48	61.96	69.30	70.25	77.24
40	26.47	46.47	57.52	66.65	69.04	71.92
50	24.36	40.37	49.36	61.09	64.42	69.52
100	6.32	12.27	23.25	32.25	34.80	48.25

CO_2 scheidet aus Lsgg. [von welcher Konz.?] vom PbO des Acetats 45.65% als essigsäurefreies $PbCO_3$ (54.68%) ab. Die noch 13.3% PbO enthaltende Fl. löst, so lange sie mit CO_2 beladen ist, kein $PbCO_3$ auf, wohl aber nach Austreibung des CO_2. Bei ihrer Dest. geht Essigsäure über. Die rückständige, nur noch schwach Lackmus rötende Fl wird durch CO_2 aufs neue gefällt. WALCHNER (*Schw.* **48**, (1826) 257). Aus 100 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 500 T. W. fällt CO_2 15.98 T. PbO als $PbCO_3$, aus solchen in 1300 T. W. 39.64, in 2100 T. 38.87 und in 3000 T. 40.54 T. PbO. Beträgt also das W. mehr als das 13fache vom $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, so scheint die Fällbarkeit nicht mehr merklich zuzunehmen. G. BISCHOF (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 181). Methyl-, auch Aethyljodid führt in essigsaurer Lsg. in Jodidacetate [s. diese] über. L. CARIUS (*Ann.* **125**, (1863) 87); J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 18); J. WHITE u. J. M. NELSON (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 229). — 95%ig. A. fällt die gesättigte Lsg. PAYEN. — [Ueber die Einw. anderer organischer Verbb. s. S. 149.] — Erythrosin wird echter. Die Bleichung von Aethylgrün im Lichte wird befördert. R. ED. LIESEGANG (*Phot. Arch.* **34**, (1893) 321). — Grenze der adstringierenden Wrkg. 0.0008 (nach andern Verff. gef. 0.0066 und 0.013). J. GRÖNBERG (*Skand. Arch. Physiol.* **38**, (1919) 256; *C.-B.* **1920**, II, 632). Mit Globulin, in dem allein sich Pb nach Einführung der Acetatlsg. in die Leber findet, scheint es fest verbunden zu sein. A. RIVA (*Arch. Farmacol.* **14**, (1912) 406; *C.-B.* **1913**, I, 1047).

Metalle. — [S. a. S. 143.] — Al wirkt bei 10° bis 16° unter Luftabschluß sehr langsam. Aus der Lsg. mit $^1/_{50}$ Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 1 l scheidet sich in 5 Monaten sehr wenig Pb ab, aus der mit $^1/_{10}$ Mol. das gesamte unter Entw. einiger H-Blasen, während die Lsgg. mit $^1/_{10}$ und $^1/_2$ Mol. nach einem Monat nur teilweise red. sind. Sehr wenig Alkalichlorid beschleunigt die Rk. sehr. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 278 [III]). — Sb reagiert anscheinend nicht, Bi nicht. SENDERENS (III, 279, 278). — Zn wirkt auf Lsgg. mit $^1/_2$ Mol./l, bis das sich fest auf ihm abscheidende Pb weitern Angriff verhindert; fällt aus Lsgg. mit $^1/_{10}$ Mol. und darunter in etwa 8 Tagen das gleiche Mol.-Gew. Pb aus. Danach geht noch wenig Zn unter Zers. des W. in Lsg. SENDERENS (III, 276). — Cd fällt aus verd. Lsgg. das Pb vollständig, wobei etwas mehr als die ber. Menge sich löst. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1247). — Sn ändert die Lsgg. nicht. SENDERENS (III, 274). — Pb, auch verunreinigtes, wirkt nicht ein (Gegensatz zu $Pb(NO_3)_2$). Seine Oberfläche bleibt vielmehr monatelang in der Fl. blank. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 425). — Fe greift in Form von (angelassenem oder nicht angelassenem) Klavierdraht bei keiner Konz. der Lsgg. an. Gewöhnliches Handels-Fe wirkt auf konz. Lsgg. anscheinend nicht; scheidet aus sehr verd. ($^1/_{50}$ Mol./l) sehr langsam das Pb vollständig in nadelförmigen Blättchen ab, die um den Eisenstab ineinander wachsen, während $Fe(C_2H_3O_2)_2$ in Lsg. geht. Bei Lsgg. mittlerer Konz. ($^1/_{10}$ Mol./l) wird die Rk. durch die allmählich sich abscheidende Hülle von kristallinischem Pb beschränkt. SENDERENS (III, 281). — Ni reduziert nicht, Co unbedeutend, sodaß trotz der Rosafärbung der Fl. nach 3 Monaten noch keine Abscheidung wahrzunehmen ist. SENDERENS (III, 274, 275). — *Metallverbindungen.* — [S. a. S. 147 und 148 sowie unter Pb mit den andern Metallen und diesen mit ihm.] $K_3V(SCN)_6$ wird nach einiger Zeit weiß gefällt. A. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1900) 308). PbO (reines) wird bei Abwesenheit von CO_2 ohne Rückstand gel.; $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ in $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ übergeführt. LÖWE (407). [S. a. bei den basischen Acetaten, S. 463 ff.].

c) *Saure Bleiacetate* [?]. — [Entstehen wohl beim Lösen von b) in Essigsäure und von a) in überschüssiger. Bestimmte Verbb. sind nicht dargestellt worden.]

B[3]. *Pb^{IV}-Verbindung.* $Pb(C_2H_3O_2)_4$. *Blei(4)acetat, Bleitetracetat, Plumbiacetat.* — Von JACQUELAIN $PbO_2(C_4H_3O_2)_4$ geschrieben. Die richtige Zus. erkannte J. HUSNIK [nicht veröffentlicht] mit HUTCHINSON u. POLLARD zu gleicher Zeit. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). — 1. Aus der farblosen Lsg. von Mennige in überschüssigem Eisessig von 40° beim Erkalten. A. JACQUELAIN (*Compt. chim.* **1851**, 1; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 151). [Vgl. S. 210.] Schon BALARD und DUMAS bekannt. Mennige [PbO_2 nicht, GMELIN] löst sich reichlich (als solche) in konz. Essig [Eisessig, GMELIN (650)] zu einer farblosen Fl., die sich im verschlossenen Gefäß hält, aber an der Luft, beim Verdunsten oder Verd. mit W. braunes PbO_2 abscheidet. N. FISCHER (*Schw.* **53** (1828) 124). Man trägt künstliche Mennige allmählich so lange in h. Eisessig ein, bis sie nicht mehr gel. wird und PbO_2 sich auszuscheiden beginnt, filtriert entweder heiß oder läßt zunächst erkalten und wäscht von den Kristallen auf der Filterscheibe das fein verteilte PbO_2 durch k. Essigsäure fort, krist. aus h. Eisessig um und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. Wahrscheinlich verbindet sich das PbO_2 im Augenblick seines Freiwerdens aus der Mennige mit der Essigsäure, in der es sonst unl. ist. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 1136 [I]; **69**, (1896) 213 [II]). Das Verf. ist zu empfehlen. O. RUFF (*Z. anorg. Chem.* **98**, (1916) 30). Man löst Pb_3O_4 in überschüssigem Eisessig unter gelindem Erwärmen, kühlt mit fließendem W., schlemmt die Nadeln durch k. Eisessig von PbO_2 ab, saugt ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet im Exsikkator. A. SKRABAL u. J. GRUBER (*Monatsh.* **38**, (1917) 21). Man trägt fein gepulverte Mennige in die 10- bis 12fache Menge k. Eisessig ein, läßt 18 Stdn. unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temp. stehen, erwärmt einige Stunden unter Schütteln auf 35°, filtriert, läßt bei 12° krist., saugt schnell über Glaswolle ab, wäscht mit Essigsäure, preßt zwischen Fließpapier und trocknet in der Leere. Das Filtrieren kann unterbleiben. Kühlt man in Eis ab, so erhält man Eisessigkristalle, die die Verb. einschließen und beim Schm. bei 15° einen kristallinischen Rückstand hinterlassen, der die Verb. mit Kristallessigsäure zu sein scheint. Die überschüssige Essigsäure wird in der Leere abgegeben. Nur $^1/_3$ des Pb wird in die Verb. verwandelt. A. COLSON (*Compt. rend.* **136**, (1903) 676, 892 [I]). — 2. Man leitet Cl in abgekühlte saure $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. oder die Mutterlauge von (1), saugt auf Porzellan ab und krist. zweimal aus sd. Eisessig um, in der das gleichzeitig entstandene $PbCl_2$ wl. ist. Die $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wird erhalten durch Schütteln von Pb_3O_4 mit k. Essigsäure oder durch Lösen von PbO in Essigsäure und Zufügen von so viel Eisessig, daß er das bei der Rk. entstandene W. aufnimmt. Bei starkem Ueberschuß an Eisessig beeinträchtigt das W. die Darst. nicht merklich, besonders nicht zwischen 0° und 12°. COLSON (I, 892; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 423 [II]). — 3. Man trägt $Pb(SO_4)_2$ in kleinen Anteilen in Eisessig von 40° bis 50° ein und läßt erkalten. Reichliche Ausbeute. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 345). — 4. Elektrolyse von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Das $Pb(C_2H_3O_2)_4$ entsteht wohl als Zwischenkörper vor PbO_2. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/97) 71; **6**, (1899/1900) 45). S. a. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899/1900) 49); E. BAUER (*Dissert.*, Gießen **1897**); K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 267). Eine dauernd reichliche B. erfordert in der Lsg. des von basischem Salz freien $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Essigsäure die Ggw. von etwas W. und von $NaC_2H_3O_2$. Letzteres erhöht die Stromstärke und die Löslichkeit des $Pb(C_2H_3O_2)_4$, wohl auch des $Pb(C_2H_3O_2)_2$, und ändert die Beschaffenheit des kathodisch abgeschiedenen Pb günstig. Man elektrolysiert im geschlossenen App. mit Pt-Drahtanode (9.4 qcm einseitig), die um ein kühlendes Reagensrohr gewickelt ist, Rührer im Anodenraum und Schaber für die außen um die Thonzelle gelegte Bleikathode die Lsg. von 85 g wasserfreiem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 230 ccm 99.4%ig. Essigsäure mit 37.5 g trocknem $NaC_2H_3O_2$ in 120 ccm W. 4 Stdn. Fest an der Anode abgeschieden 3.5 g reine Verb., gel. 2.67 g, gesamte Stromausbeute 80 %. Sehr kleine Mengen lassen sich auch ohne $NaC_2H_3O_2$ im geschlossenen eisgekühlten U-Rohr darstellen. C. SCHALL u. W. MELZER (*Privatmitt.; Verh. Ges. Naturf.* **1922**; *Z. Elektrochem.*).

Farblose [weiße, ELBS u. FISCHER, und flache, COLSON] durchsichtige (10 bis 25 mm lange bei 1 bis 2×1 bis 2 mm Querschnitt) monokline, nach der c-Achse stark verlängerte Prismen; a : b : c = 0.5874 : 1 : 0.48485; β = 74° 24′; b{010}, m{110}, n{210}, q{011}; b und m oft gleich entwickelt, sodaß ihre Kombination ein fast hexagonales Prisma gibt; n selten, dann klein und untergeordnet; spaltbar nach b vollkommen. [Winkelmessungen im Original.] $D._4^{16.9}$ 2.228 (wahrscheinlich genauer als $D._4^{18.2}$ 2.218). Die Auslöschung in b bildet mit der c-Achse den Winkel −16.5°. HUTCHINSON u. POLLARD (II, 215). The krist. mit der Verb. in erheblicher Menge. W. METZENER (*Ber.* 46, (1913) 983). — Schm. bei 160°, JACQUELAIN; 175°, etwas darüber zers., HUTCHINSON u. POLLARD (I; II, 214); bei 180° unter gleichzeitiger Zers. BUFF. — Verhält sich im allgemeinen wie $Tl(C_2H_3O_2)_3$ und $Mn(C_2H_3O_2)_3,2H_2O$. HUTCHINSON u. POLLARD (II, 226). — W. zers. augenblicklich in PbO_2 und Essigsäure, JACQUELAIN; unter Wärmebindung (—2.75 Cal. [auch COLSON (1665)] bei 11 g in 400 ccm W., —4.9 Cal. bei 5 g), HUTCHINSON u. POLLARD (I); so leicht, daß die Verb. in einigen Augenblicken an der Luft braun wird, weshalb sie zum Nachweis von Feuchtigkeit in Gasen brauchbar ist. Die Zers. erfolgt quantitativ (4 Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. PbO_2). HUTCHINSON u. POLLARD (II, 218). Die Verb. scheint sich in W. zunächst unter starker Temp.-Erniedrigung zu lösen und sich dann unter Wärmeentw. zu zers. COLSON (1666). — H_2S bildet (aus dem festen Salz und in der Lsg. in Eisessig und Chloroform) wahrscheinlich PbS im Gemenge mit S, nicht PbS_2 (II, 220). — Konz. H_2SO_4 färbt bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit gelb, gelatiniert und zers. endlich zu $PbSO_4$ (sofort bei Wasserbadwärme), wobei sich etwas Gas, hauptsächlich CO_2, entwickelt. $Pb(SO_4)_2$ konnte mit befriedigender Sicherheit nicht festgestellt werden. Unl. in verd. H_2SO_4, die schnell in PbO_2 überführt (II, 221). — Ll. in 37%ig. HFl farblos. [Ueber die Lsg. s. unter Pb u. Fl, S. 321.] HUTCHINSON u. POLLARD (II, 220). — HCl (trocken) wirkt kräftig unter B. von $PbCl_4$ neben $C_2H_4O_2$. Letztere kann durch CCl_4 oder andere Fll. nicht vom $PbCl_4$ getrennt werden, wohl aber durch konz. H_2SO_4. [Weiteres unter H_2PbCl_6, S. 344.] HUTCHINSON u. POLLARD (II, 219). L. in HCl, JACQUELAIN; ll. in konz. HCl zu einer tief gelben Fl., die $PbCl_4$ enthält, wie sich durch den gelben Nd. von $(NH_4)_2PbCl_6$ nachweisen läßt, der beim Eingießen der Fl. in verd., mit $(NH_4)Cl$ gesättigte HCl sofort entsteht. Die Fl. zers. sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen, zu $PbCl_2$ unter Entw. von Cl, das sehr wahrscheinlich teilweise die Essigsäure chloriert. HUTCHINSON u. POLLARD (I; II, 218). — L. in konz. HBr und HJ. Die Lsgg. zers. sich fast sofort zu Br(J) und $PbBr_2(PbJ_2)$ (II, 220). — H_3PO_4 führt unvollkommen in $Pb(HPO_4)_2$ über (II, 221). [Die bei Einw. der HFl-Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ auf H_3PO_4 entstehenden Prodd. sollten (II, 224, Fußnote) noch untersucht werden.] — A. zers. COLSON (676). — Unverändert l. nur in Eisessig, 2.77 g in 100 g bei 17°, ll. in h.; krist. beim Erkalten. $D._4^{16.4}$ der gesättigten Lsg. 1.0692, $D._4^{17.2}$ 1.0678. Die Lsg. enthält im wesentlichen $Pb(C_2H_3O_2)_4$-Mol., denn aus der Erhöhung des Gefrierpunkts (0.049 bis 0.243 für 0.50 bis 2.55 g in 100 g Eisessig) bzw. des Sdp. (0.075 bis 0.609 für 1.11 bis 8.72 g in 100 g) folgt das Mol.-Gew. 394.5 bis 412.0 bzw. 355 bis 376 (ber. 443). Mol.-Vol. 199, also, entsprechend dem empirischen Gesetz von SCHRÖDER (*Ber.* 14, (1881) 1607), dasselbe wie das von $4C_2H_4O_2$ (II, 195). HUTCHINSON u. POLLARD (II, 214, 216). Ll. in Essigsäure bei 21° unter Bindung von 3.85 Cal. COLSON (II, 427). Die Lsg. in verd. Essigsäure (1:1 Vol.) enthält die unzers. Verb., die beim Kochen oder durch eine große Menge W. zerfällt. Letzteres erfolgt langsam, wohl weil sich Hydrate des PbO_2 (mit 1/4 oder 1/3 Mol. H_2O) bilden. COLSON (1666). Die Lsg. [S. a. S. 210] trübt sich beim Verd. [in Zimmertemp. nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort] durch Abscheidung von PbO_2. ELBS u. FISCHER. Durch Doppelzers. entstehen sehr unbeständiges Sulfat, Phosphat und Arsenat. HUSKIN. — Ll. in k. Chloroform unter teilweiser Zers.

schmutzig-braun, klar nach vorherigem Anfeuchten mit etwas Essigsäure; ähnlich wl. in sd. trocknem CCl_4 (aus der Lsg. krist. der größere Teil beim Erkalten); etwas mehr in h. wasserfreiem Benzol. Swl. unter langsamem Angriff in vollkommen wasserfreiem A. und Petroläther. HUTCHINSON u. POLLARD (II, 215).

		Hutchinson u. Pollard. (I)	(II, 214)			
PbO_2	53.93	54.22	54.07	54.22	54.26	54.16
$(CH_3 \cdot CO)_2O$	46.07	45.88	45 85	45.88		
$Pb(C_2H_3O_2)_4$	100.00	100.00	99.92	100.00		

Gef. 46.45% Pb, 21.30 C, 2.45 H (ber. 46.72, 21.67, 2.70). COLSON (II, 424). — Drei Proben gaben beim Zers. mit W. gleiche Geww. PbO_2 und $CH_3.CO_2H$, wie die Gleichung (1 : 4 Mol.) verlangt. COLSON (676). — Aehnlich läßt sich nach (1) das *Propionat* erhalten, HUTCHINSON u. POLLARD (I, 1137); auch die *Butyrate*; nach (2) das *Propionat* und *Isobutyrat*; durch Umsetzen von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ mit den Säuren das normale *Butyrat*, das *Stearat* und *Palmitat*. COLSON (677, 1664; II, 424).

C. *Bleioxalate.* C.[1] *Basisch.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — 1. Aus $Pb(NO_3)_2$, $Na_2C_2O_4$ und NaOH. G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13156, 13. 7. 1893). — 2. Aus basischem Bleisulfat [„sublimiertem Bleiweiß", S. 291] oder Bleioxychlorid und einem l. Oxalat. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

b) $10PbO,3C_2O_3,H_2O$ (?). Oder $7PbO,3PbC_2O_4,H_2O$ (?) — Der H_2O-Gehalt schwankt. — 1. Man setzt zu Bleihydroxydschlamm [vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269] 0.05 n. $(NH_4)_2C_2O_4$ so lange unter Schütteln, bis die Rk. (sehr schnell) vollendet ist und die Lsg. viel Oxalsäure enthält, und läßt lange stehen. — 2. Versetzen von PbC_2O_4 mit [0.05 n.?] NaOH, bis die Fl. nicht mehr alkal. ist. — 3. Versetzen von PbC_2O_4 mit 0.16 n. NH_3. Die Fl. behält die halbe Alkalität. — Nach (1) weiße etwas voluminöse M. aus kleinen Nadeln. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 447).

	Berechnet für wasserfreies Salz	mit 1 Mol. H_2O	Strömholm. Gefunden nach (1)				(2)	(3)
PbO	91.17	90.28	91.24	91.00		90.87	90.55	90.09
C	2.94	3.24	3.02		3.02		3.25	3.47

Die gef. Zahlen sind auf wasserfreies Salz ber. Nach (2) und (3) vielleicht mit etwas PbC_2O_4 gemengt. Nach (1) gef. 0.73 und 0.61% H_2O (ber. für 1 Mol. 0.73), nach (2) und (3) über 1%. STRÖMHOLM.

c) $3PbO,C_2O_3$. Oder $2PbO,PbC_2O_4$. — 1. Fällen von wss. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $(NH_4)_2C_2O_4$. — 2. Erhitzen von PbC_2O_4 mit wss. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$, das hierbei in PbC_2O_4 übergeht. — 3. Mischen einer sd. Lsg. von $C_2O_2(NH_2)_2$ (Oxamid) mit $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$, dann mit etwas NH_3. — Nach (1) und (2) weißes Pulver; (3) weiße, glänzende, zart anzufühlende Blättchen. Zerfällt an der Luft durch Aufnahme von CO_2 in ein Gemenge von $PbCO_3$ und PbC_2O_4. Essigsäure entzieht das überschüssige PbO, ebenso sd. wss. $Pb(NO_3)_2$, das dadurch basisch wird. J. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1842) 104; *Ann.* 42, (1842) 206; *J. prakt. Chem.* 25, (1842) 487).

			Pelouze.
3PbO	672	90.32	90.5
C_2O_3	72	9.68	9.5
$3PbO,C_2O_3$	744	100.00	100.0

Es ist nicht zu ersehen, ob die Zahlen der letzten senkrechten Reihe beide gef. sind. STRÖMHOLM (448).

C². *Normal.* PbC_2O_4. — 1. Irgend eine Bleilsg. wird mit Oxalsäure gefällt. BERGMAN (*Opusc.* **1**, 251; **3**, 364, 370); C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 10). Man trocknet bei 140°. BERZELIUS (*Ann. Chim.* **94**, (1815) 180 [I]; *Pogg.* **47**, (1839) 199 [II]). [S. a. S. 168 unter 10., S. 169 unter 3.] Man versetzt saure $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit Oxalsäure. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 36). Aus salpetersaurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. fallen je nach den Vers.-Bedingungen PbC_2O_4, Bleinitratoxalat, Gemenge oder basische Abkömmlinge. A. PARTHEIL (*Arch. Pharm.* **245**, (1907) 519). Feste Oxalsäure fällt sd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. nicht ganz vollständig, festes $(NH_4)_2C_2O_4$ noch weniger, beide vollständig, wenn zur Fl. dasselbe Vol. Eisessig gesetzt wird. H. L. WARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **33**, (1912) 334; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 269). — 2. Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und $(NH_4)_2C_2O_4$. E. EEGRIVE (*Z. anal. Chem.* **53**, (1914) 422). [S. a. S. 164 unter c).] Durch überschüssiges $K_2C_2O_4$ entsteht $K_2Pb(C_2O_4)_2$, das sich beim Kochen mit Essigsäure zers. Man gibt zu neutraler Pb-Lsg. die dreifache Menge $K_2C_2O_4$ oder $(NH_4)_2C_2O_4$, kocht mit dem doppelten Vol. konz. Essigsäure und wäscht mit einer Mischung gleicher Teile A., Essigsäure und Wasser. M. A. VON REIS (*Ber.* **14**, (1881) 1174). Auch aus Bleisaccharat-Lsgg. (Bleiessig mit Zucker) durch $(NH_4)_2C_2O_4$, ZAMARON (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **13**, (1895/96) 346; **14**, (1896/97) 181), besser durch $K_2C_2O_4$, WENDELER (*Z. Ver. Zuckerind.* **1901**, 1542), das selbst im Ueberschuß nicht wieder löst. H. E. SAWYER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1634). — 3. Aus PbO_2 und Oxalsäurelsg. [vgl. S. 223], CHWALA u. COLLE; durch Kochen mit Harnsäure (aus Guano). W. G. TURNER (*Engl. P.* 11019, 24. 12. 1845).

Weißes Pulver, BERGMAN; kristallinischer Nd., VON REIS; auch in Nadeln zu erhalten. BERZELIUS (*Lehrbuch*, 3. Aufl.). Das Kristallisationsvermögen scheint sehr unvollkommen zu sein. C v. HAUER (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 524). — D. 5.28. R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2349). — Erhitzen unter Luftabschluß liefert Pb_2O [Weiteres s. S. 181 und Nachträge], Glühen im geschlossenen Tiegel C-freies Blei. WINKELBLECH (*Ann.* **21**, (1837) 21). Behutsames Erhitzen in einer Retorte hinterläßt Pb_2O und entwickelt CO_2 mit weniger CO, DULONG, BOUSSINGAULT, bei 300° 3 T. CO_2 auf 1 CO, bei etwas über 300° (zur vollständigen Zers. gegen Ende nötig) etwas mehr CO_2. PELOUZE. Zunächst findet die Zers. nach: $3PbC_2O_4 = 2PbO + Pb + 4CO_2 + 2CO$ statt. Bei fortgesetztem Erhitzen wirkt PbO auf CO, sodaß fast völlig reines CO_2 entweicht. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 194). Bei vorsichtigem Erhitzen im Tiegel und Glühen des zers. mit geschm. $(NH_4)NO_3$ entsteht quantitativ PbO. VON REIS. — K bringt das damit gemengte trockne Salz weit unterhalb der Temp., bei der es für sich zers. wird, zur heftigen Verpuffung, bei der sich Pb und K_2O, nicht C bildet. SERULLAS (*J. Pharm.* **12**, (1826) 575).

Löslichkeit. — Unl. in W., BERGMAN, F. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 146); fast unl. LUCKOW. Aus der el. Leitfähigkeit [vgl. a. S. 116] 1.3×10^{-6} der bei 18° gesättigten Lsg., F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 197), folgt die Löslichkeit 1.5 mg/l. F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 355). Sie beträgt nach F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 168, 166 [III]):

bei t°	15.77	18	22
mg/l	1.6		1.7_2
10^6 g-Aeq./ccm	0.0103	0.0108	0.0117

Die el. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. ergibt als Löslichkeit bei 18° 1.55 mg/l, M. PRUDHOMME (*J. Chim. Phys.* **9**, (1911) 519); bei 19.96° (Leitfähigkeit 1.52×10^{-6}) 1.22×10^{-5} Aeq. oder 1.80×10^{-3} g/l oder 1 g in 556 l Lsg. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 604). Die Löslichkeit bei 25° ist nach der Leitfähigkeit 1.8×10^{-8} g/l, nach der gewichtsanalytischen Best. 2.5×10^{-8}. POLLATZ (*Dissert., Leipzig* **1907**, 20); BÖTTGER u. POLLATZ (*Pharm. Post* **40**, (1907) 679). Der Dissoziationsgrad beträgt

95%. Böttger. Das Löslichkeitsprod. $[Pb]^{\cdot\cdot} \times [C_2O_4]'' \times 10^{-11}$ ist bei 18° 2.7₄, Kohlrausch (III), bei 19.96° 3.38, Böttger, bei 22° 3.2₈, Kohlrausch (III), bei 25° 3.50. Pollatz.

NaOH und NH_3 führen in $7PbO,3PbC_2O_4$ [S. 483] über. Strömholm (447). NH_3 wirkt nicht. Wittstein (*Repert.* **63**, (1838) 330). HNO_3 löst. Die Verb. wird aber leicht von andern Oxalaten, die aus saurer Lsg. fallen, mit eingeschlossen. H. L. Ward (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **33**, (1912) 432; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 266). Sd. wss. $(NH_4)NO_3$ löst. Wittstein. — Alkalisulfate zers. in der Kälte fast nicht, mehr mit steigender Temp., Dauer und Konz. Der Wirksamkeit nach folgen K, Na, NH_4. H. Cantoni u. L. Mauri (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 929). — HCl-Gas wird beim Stehen schnell aufgenommen. J. V. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 368). NH_4Cl-Lsg. löst in der Wärme. Brett. Ihre Wrkg., der die des KCl und NaCl etwa gleich ist, ist sehr klein, in der Kälte fast Null. Cantoni u. Mauri. — Wss. $(NH_4)_2CO_3$ wirkt nicht. Sd. wss. Ammoniumsuccinat löst. Wittstein. Unl. in Essigsäure, Vauquelin, und in Oxalsäure, Mohr, nicht völlig. Bergman. L. in Alkalioxalat; aus der Lsg. durch sd. Essigsäure abgeschieden. von Reis. — Gef. 75.46% PbO, Berzelius (I); 75.48 (ber. 75.68), Berzelius (II); in 4 Proben 70.11 u. 70.13; 70.11 u. 70.04, 70.14, 70.17 Pb (ber. 70.18). Denham.

D. *Bleitartrate.* — Pb findet sich in den reinsten Proben von Weinsäure und Weinstein. R. R. Tatlock u. R. T. Thomson (*Analyst* **33**, (1908) 173). S. a. A. W. J. Macfadden (*Analyst* **32**, (1907) 189). — Weinsäure hindert nicht die Fällung des Pb durch Na_2HPO_4, $Na_4P_2O_7$, $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 und Arsenat. Grothe (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 175). Bleilsgg. mit so viel HNO_3, daß Weinsäure kein $PbH_4C_4O_6$ fällt, werden durch Alkalien nicht niedergeschlagen. H. Rose (*Pogg.* **33**, (1834) 48).

D¹. *Basisch.* — Ueber die wahrscheinliche B. basischer Tartrate aus $PbSO_4$ s. Reichard auf S. 305.

D¹·ᵃ. *Gewöhnliche Tartrate.* a) $2PbO,PbH_4C_4O_6$. — Man läßt die h. konz. Lsg. von PbO [vgl. S. 194] in $K_2H_4C_4O_6$-Lsg. abkühlen, wäscht mit W., bis nahezu die Hälfte des schleimigen Nd. durch das Filter gegangen ist, und trocknet bei Abwesenheit von CO_2 bei 120°. Kristalle lassen sich aus der klaren Lsg. auf keine Weise erhalten. Fällen der Lsg. mit A. liefert ein Gemenge eines basischen Bleisalzes mit $K_2H_4C_4O_6$, aus dem letzteres durch W. nicht fortzuwaschen ist. — Gef. 77.52% Pb, 5.97 C, 0.65 H (ber. 77.15, 5.99, 0.50). L. Kahlenberg u. H. W. Hillyer (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 97).

b) $Pb_2H_2C_4O_6$. — *Viertel saures Salz.* — [Könnte $PbO,PbH_4C_4O_6$ sein, aus dem intramolekular H_2O ausgetreten ist; vgl. Darst. (3). P.] — 1. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ wird 8 bis 12 Stdn. mit $KH_5C_4O_6$-Lsg. gekocht. Zunächst entsteht $Pb_3(H_3C_4O_6)_2$. K. Frisch (*Arch. Pharm.* **181**, (1867) 190). — 2. Eintropfen der Lsg. von 2 g Weinsäure oder $(NH_4)H_5C_4O_6$ in 300 g sd. Bleiessig und 1½-stündiges Kochen. Auch mit $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ bei längerm Kochen aus dem anfangs bleireichen Nd. Trocknen bei 110°. Krug (*Z. ges. Naturw.* **18**, (1864) 213). — 3. Aus $PbO,PbH_4C_4O_6$ bei 130° (Gew.-Verlust 3.1 bis 3.3%, ber. für 1 Mol. H_2O 3.1). H. Schiff (*Ann.* **125**, (1863) 145). — Kristallinischer Nd. Ll. in KOH und HNO_3. Unl. in Essigsäure und (Unterschied vom $PbH_4C_4O_6$) in wss. NH_4-Salzen. Frisch. HCl scheidet unveränderte Weinsäure ab. Frisch; Krug; Schiff.

			Frisch.	Krug.	Schiff.
2PbO	446	79.64	79.35	79.85	79.8
2H	2	0.36	0.40	0.49	
4C	48	8.57	8.49	8.45	
4O	64	11.43	11.76	11.21	
$2PbO,H_2C_4O_6$	560	100.00	100.00	100.00	

c) $PbO,PbH_4C_4O_6$. — Kochen der Lsg. von $PbH_4C_4O_6$ in NH_3. ERDMANN (*Ann.* 21, (1837) 14). Der Nd. ist nach dem Trocknen neben H_2SO_4 diese Verb. SCHIFF. — Verliert bei 130° 1 Mol. H_2O und geht in b) über. SCHIFF.

d) $Pb_3(H_3C_4O_6)_2$. — *Drittel saures Salz.* — [Ist $PbO,2H_4C_4O_6$ weniger 2H, also vielleicht jene Verb. P.] — 1. Aus 4 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $Pb(NO_3)_2$ und 1 Mol. $H_4C_4O_6$ beim Erhitzen der gemischten Lsgg. Der Nd. enthält je nach der Dauer des Erhitzens 69.77 bis 70.72 % PbO, während die in der Kälte fallenden Flocken $PbH_4C_4O_6$ mit 62.83 PbO sind. KRUG. — 2. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $KH_5C_4O_6$ bei 3- bis 4stündigem Kochen. Trocknen bei 100°. [Vgl. Darst. (1) von b).] Im Nd. 72.7 % PbO. K. FRISCH (*J. prakt. Chem.* 97, (1866) 598). — Kristallinischer Nd. KRUG. Essigsäure und NH_4-Salze lösen kein $PbH_4C_4O_6$. FRISCH. — Gef. 72.87 % PbO, 0.70 H, 10.39 C, 16.04 O (ber. 73.12, 0.65, 10.49, 15.74). FRISCH.

$D^{1,b}$. *Racemat.* $Pb_2H_2C_4O_6$. — Wie $D^{1,a}$, b), am besten aus Ammoniumracemat und sd. Bleiessig. KRUG (220).

D^2. *Normal.* $PbH_4C_4O_6$. *Halb saure Salze.* a) *Rechts-Tartrate.* — a¹) *Natur.* — Tritt in zwei Formen auf, dem swl. (0.002 g in 100 ccm bei 15°) kristallinischen gewöhnlichen normalen Salz und der löslicheren (0.006) nicht kristallinischen, emulsionsartigen „Metallo-Verb." von besonderer Konstitution (Pb^{IV} im Anion), die von selbst in die erste übergeht. SP. U. PICKERING (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 235, 240, 249).

a²) *Gewöhnliches.* α) *Wasserfrei.* — 1. $Pb(NO_3)_2$- oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. [letztere konz. (schwache Ausbeute), H. CANTONI u. F. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] 33, (1905) 748)] wird mit Weinsäure gefällt. Trocknen bei 100° oder 120°. BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, (1815) 176; *Pogg.* 19, (1830) 306). [Bei Verw. von $K_2H_4C_4O_6$ entsteht leicht die komplexe K-Verb. oder aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ein Acetat haltender Nd. Siehe E., S. 489.] Der durch Umsetzen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit $K_2H_4C_4O_6$ erhaltene Körper ist nicht das reine normale Salz [vgl. a¹)], sondern ein Gemenge. Dieses besteht aus prismatischen Kristallen und aus Kugeln, welch letztere in einigen Tagen in Kristalle übergehen. PICKERING (243). Der durch $Pb(NO_3)_2$ in $KH_5C_4O_6$ erzeugte Nd. löst sich im Fällungsmittel. Aus den sd. vermischten klaren Lsgg. scheidet sich beim Erkalten die krist. Verb. ab. J. LIEBIG (*Ann.* 113, (1860) 10). — 2. Lösen von frisch gefälltem $3PbO,H_2O$ oder $PbCO_3$ in Weinsäure liefert nur die normale Verb. PICKERING (243). [Die von KARSTEN (*Scher. J.* 5, (1801) 594) durch Digerieren von 5 T. PbO mit der Lsg. von 2 T. $K_2H_4C_4O_6$ erhaltene Verb. war wohl nicht $PbH_4C_4O_6$, wie er annahm, sondern das K-Komplexsalz. S. dieses.]

Weißes Kristallpulver von D. 3.871. H. ROSE (*Pogg.* 33, (1834) 48). Feine glänzende Kristalle. LIEBIG. Von DE SCHULTEN [wie?] hergestellte Kristalle: Rhombisch-hemiedrisch; a : b : c = 0.9429 : 1 : 0.9021; {110} : {1$\bar{1}$0} = 86° 38′*, {101} : {$\bar{1}$01} = 87° 28′*, {110} : {111} = 37° 23′, {110} : {101} = 59° 50′, {111} : {101} = 33° 4′. J. HERBETTE (*Bull. soc. franç. minér.* 29, (1906) 116). — Ist wasserfrei. HERBETTE. Das lufttrockne verliert bei 120° eine Spur hygroskopisches, BERZELIUS, bei 200° kein H_2O. FRÉMY (*Ann.* 78, (1851) 324). Trockene Dest. liefert brenzliges Oel, Essigsäure und 0.2 % Brenzweinsäure. GRUNER. — Kaum l. in Wasser. ERDMANN. 100 g W. lösen bei 18° 0.01 g, bei 25° 0.0108 g; oder 1 Mol. ist in 3549.4 l W. bei 18°, in 3286.4 l bei 25°. A. PARTHEIL u. W. HÜBNER (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 417). In 100 ccm Lsg. sind nach CANTONI u. ZACHODER (750):

bei t°	14	34	45	55	65	75	86
mg Salz	0	1.05	2.25	2.95	3.15	3.3	5.4,

nach M. DUBOUX u. L. CUTTAT (*Helv. Ch. A.* 4, (1921) 745):

bei t°	1	12	25	37.5
mg Salz	2.7	3.2	3.4	4.6

— KOH oder NaOH löst unter Erwärmung. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **32**, (1844) 385). [Ueber die Natur der Lsgg. s. unter Pb und K.] A. fällt aus der Lsg. eine zusammenbackende M., die zu einem feinen Kristallmehl austrocknet. WERTHER. Kochen mit W. und PbO_2 oder MnO_2 zers. zu Bleiformiat. PERSOZ (*Compt. rend.* **11**, (1840) 522). — L. in NH_3. ERDMANN. [Verhalten der Lsg. unter D 1, a, c), S. 486.] Ll. in HNO_3. ERDMANN. L. in w. $(NH_4)NO_3$-Lsg. WITTSTEIN. — HCl-Gas wird (entgegen dem Oxalat [S. 485]) beim Stehen mit der festen Verb. nicht aufgenommen. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 368). L. in NH_4Cl. BRETT. — Unvollkommen l. in $(NH_4)_2CO_3$. WITTSTEIN. 100 g A., D. 0.8092, lösen bei 18° 2.8 mg, bei 25° 3.15 mg; oder 1 g Mol. erfordert zum Lösen bei 18° 12676.4 l A., bei 25° 11267.9. PARTHEIL u. HÜBNER. Ll. in Weinsäure. Die Lsg. wird durch A. nicht getrübt; setzt beim Eindampfen nur normales Salz ab. ERDMANN. Ll. reichlich in $(NH_4)_2H_4C_4O_6$, WÖHLER; l. in Alkalitartrat. [S. die komplexen Verbb.] L. in w. Ammoniumsuccinat-Lsg. WITTSTEIN. Einw. auf die Drehung von Zuckern, mehrwertigen Alkoholen und Oxysäuren: H. GROSSMANN (*Z. Ver. Zuckerind.* **1905**, 650, 941, 1058).

Gef. 62.74% PbO, 1.12 H, 13.57 C, 22.57 O (ber. 62.92, 1.12, 13.49, 22.47). BERZELIUS. Gef. 62.56 PbO, THOMSON; 63, BUCHOLZ; 66. THÉNARD (*Ann. Chim.* **38**, (1801) 30; *Schw. J.* **8**, (1802) 630). Gef. [als Summe] im Mittel 99.87%, CANTONI u. ZACHODER (748); in dem aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch Weinsäure gefällten 58.24 Pb (ber. 58.30). DUBOUX u. CUTTAT (744). 0.6381 g der von DE SCHULTEN [wie?] hergestellten Kristalle lieferten 0.5441 g $PbSO_4$ (ber. 0.5443). HERBETTE.

β) Mit 2 Mol. H_2O [?]. — Aus $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch $K_2H_4C_4O_6$. — Weißes zartes Pulver. Bei 120° wasserfrei. — Gef. 56.97% PbO 8.24 H_2O (ber. 57.03, 9.72, P.). WERTHER. [Weitere Eigenschaften unter *α*).]

a[3]) *Bleimetatartrat.* $PbH_4C_4O_6$. — [Teilweise Gemenge mit basischem Salz?] — $Pb(NO_3)_2$ wird mit unvollständig durch NH_3 neutralisierter Metaweinsäure gefällt. Auch die freie Säure gibt in $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiße Ndd. mit 60.13 bis 64.48% PbO. — Weißer Nd. Unl. in k. W.; swl. in sd. W. Aus letzterer Lsg. beim Erkalten Flocken. Ll. in NH_3, Metaweinsäure und anderen Säuren. O. L. ERDMANN (*Ann.* **21**, (1837) 19).

a[4]) *Inaktives Bleimesotartrat.* *α) Wasserfrei.* — Aus *β*) bei 100°. LÖWIG (*J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 3); S. PRZYBYTEK (*Bull. Acad. Pétersb.* **11**, (1880) 279; Ref. *Ber.* **14**. (1881) 1203 [I]). — Gef. 62.98% PbO. LÖWIG. [Analysen von PRZYBYTEK im Original.]

β) Mit 1 Mol. H_2O. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und der Säure. — Glänzende Kristalle. V. DESSAIGNES (*Compt. rend.* **55**, (1862) 769; *Ann. Suppl.* **2**, (1862) 242). Weißer klumpiger, später körniger Nd. PRZYBYTEK (I). Verliert bei 100° das H_2O (gef. 5.08%, ber. 4.82) ohne weitere Zers. Geht in Lsg. durch Kristalle von Rechts-Tartrat nicht in dieses über. PRZYBYTEK (*Ber.* **17**, (1884) 1414, 1415).

a[5]) *Racemat.* $(PbH_4C_4O_6)_2$. — Trocknet man krist. Säure mit der dreifachen Menge PbO und mit W. im Wasserbade ein, so gehen 32.76%, etwas über 100° 36.07% H_2O (4 Mol.) fort. BERZELIUS.

α) Wasserfrei. — Die gefällte Verb. ist wasserfrei. BERZELIUS. — Aus *β*) DUBOUX u. CUTTAT (748); aus der Kristallrinde nach (1) unter *β*), BERZELIUS (*Pogg.* **19**, (1830) 305; **36**, (1835) 1), bei 100°. [S. a. unter *β*).] — D^{19}. 2.530, also sehr viel kleiner als von gewöhnlichem Tartrat. H. ROSE (*Pogg.* **33**, (1834) 48). Glühen unter Luftabschluß gibt eine grauschwarze zusammenhängende M., die sich nach dem Erkalten an der Luft entzündet, wobei das Pb zu Kügelchen zusammenfließt, die bald zu PbO verbrennen. BÖTTGER

(*Beitr.* 2, 38). — 100 g Lsg. enthalten bei 1° 3.8 mg, 12° 2, 25° 3.4, 37.5° 6.6. DUBOUX u. CUTTAT (748). — Gef. 62.75% PbO, 37.25 $H_4C_4O_5$ (ber. 62.92, 37.08). BERZELIUS.

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — H_2O-Gehalt nach DUBOUX u. CUTTAT. — 1. Aus Traubensäure durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Versetzt man die sd. Säure mit nur so viel $Pb(C_2H_3O_2)_2$, daß der Nd. bleibend zu werden beginnt, und filtriert sd., so scheiden sich beim Erkalten einige Nädelchen ab. Setzt man mehr wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ hinzu, so fällt ein blendend weißer kristallinicher Nd. R. FRESENIUS (*Ann.* 41, (1842) 25). Herrscht die Säure vor, so überziehen sich die Gefäßwände mit einer Kristallrinde. BERZELIUS. Aus der Lsg. der Säure (Man versetzt äq. Mengen des rechts drehenden K- und links drehenden NH_4-Salzes mit wenig überschüssigen $CaCl_2$, löst in HCl, fällt mit $NaC_2H_3O_2$, reinigt das Ca-Salz durch zweimalige Wiederholung, zers. mit nicht völlig hinreichender H_2SO_4 und fällt das $CaSO_4$ vollständig durch 2 Vol. A.) durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in der Kälte. DUBOUX u. CUTTAT. — 2. Durch normales Natriumracemat. WALCHNER (*Schw.* 89, (1827) 239). Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch norm. Kaliumracemat. Waschen. FRESENIUS. — Nd. oder spießige Kristalle. FRESENIUS. Flockiger Nd. aus zarten Nadeln. WALCHNER. — Swl. in W., kaum mehr bei Ggw. von Traubensäure. Ll. in KOH, NH_3, HNO_3. K_2CO_3 gibt in der Lsg. einen Nd., unl. im Ueberschuß. FRESENIUS. L. in Traubensäure, WALCHNER; leichter als das gewöhnliche Tartrat in Weinsäure. Die h. Lsg. gibt beim Erkalten kleine Kristallkörner, die beim Erhitzen unter leisem Verknistern und Verlust von H_2O zu Mehl zerfallen. BERZELIUS. — Gef. 52.74 u. 52.64% Pb, 8.64 H_2O (ber. 52.94, 9.20). DUBOUX u. CUTTAT.

D[3]. *Blei(4)-Tartrat* [?]. — Pb^{IV} ist im „emulsionsartigen" $PbH_4C_4O_6$ anzunehmen [S. 486]. PICKERING.

D[4]. *Saure Bleitartrate* [?]. — Die Lsg. des gewöhnlichen Bleitartrats in Weinsäure gibt beim Abdampfen [auch durch A.?] kein saures Salz. ERDMANN. [Ist ein solches in der Lsg. des Metatartrats in der Säure?]

D[5]. *Bleitartralat* oder *Bleiditartrylat.* $PbH_8C_8O_{11}$. — 1. Man fällt $Pb(NO_3)_2$ durch Tartralsäure, wächt schnell mit k. W. und trocknet schnell zwischen Papier, dann in der Leere. Nimmt man NH_4- oder K-Salz zur Fällung, so mischt sich etwas dem Nd. bei. E. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* 68, (1838) 353; *Ann.* 29, (1839) 142; *J. prakt. Chem.* 16, (1839) 322 [I]). — 2. Fällen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Ditartrylsäure und Alkohol. H. SCHIFF (*Compt. rend.* 54, (1862) 1075; *Ann. Chim. Phys.* [3] 69, (1863) 257; *Ann.* 125, (1863) 129); FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1851) 329; *Ann.* 78, (1851) 297). Trocknen neben H_2SO_4 in der Leere. SCHIFF. — 3. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $CaH_8C_8O_{11}$. LAURENT u. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 6, 105; *Ann.* 70, (1849) 354). — Weißer Nd., FRÉMY; Flocken, die sich zu Harz vereinigen, beim Kneten mit A. kristallinisch, beim Abdunsten des A. wieder harzartig. SCHIFF. — Bei 150° bis 160° entsteht saures Metatartrat. — W. löst nicht, LAURENT u. GERHARDT; verwandelt den feuchten Nd. in 24 Stdn. völlig in $PbH_4C_4O_6$. FRÉMY. — Gef. 54.55 bis 52.61% PbO, 1.44 bis 1.43 H, 16,74 bis 17.40 C, 27.27 bis 28.56 O, FRÉMY (I); 55 bis 55.2 PbO, entsprechend $Pb_3H_{16}C_{16}O_{23}$, FRÉMY (II); 46.2 bis 46.8 PbO (ber. 45.9). SCHIFF.

D[6]. *Bleitartrelat.* $Pb(H_3C_4O_5)_2$. — 1. Man reibt durch Erhitzen bis zum Aufblähen getrocknete Tartrelsäure (100 T.) mit überschüssigem PbO (100 T.) und wenig A. zusammen und trocknet bei 150° im Luftstrom. LAURENT u. GERHARDT (9, 101; 356). — 2. Aus überschüssigem wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und der Säure. Schnelles Waschen des Nd. mit A. Sonst ensteht Meta- oder

gewöhnliches Tartrat. LAURENT u. GERHARDT; SCHIFF (*Ann.* **125**, (1863) 140). — Weiß. LAURENT u. GERHARDT. — Gef. 43.9 % Pb, LAURENT u. GERHARDT; 43.56 Pb, 1.82 H, 19.48 C, 35.14 O (ber. 44.25, 1.28, 20.43, 34.04), FRÉMY (I); 47.4 PbO (ber. 47.6). SCHIFF.

E. *Bleiacetattartrat* [?]. *Basisch.* — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $K_2H_4C_4O_6$ entsteht ein Nd. von acetathaltigem Bleitartrat: Mischt man die Lsgg. von 2 Mol. und 1 Mol., so enthält der Nd. etwa 9 T. $PbH_4C_4O_6$ und 2 T. $5PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$. Die überstehende Fl. ist sauer und weist noch Tartrat auf. GEIGER (*Rep.* 9, (1820) 176). Der unter verschiedenen Verhältnissen fallende Nd. enthält nach dem Waschen mit sd. W. außer $PbH_4C_4O_6$ wenig $5PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $KH_5C_4O_6$. Im Filtrat ist $KC_2H_3O_2$, Essigsäure, etwas $K_2H_4C_4O_6$ und Pb [wohl als $PbH_4C_4O_6$]. BOLLE (*Br. Arch.* 20, (1826) 1).

IV. Blei, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Allein.* $Pb(CN)_2$. *Bleicyanid.* — 1. CN wirkt erst gegen 500° bis 550° im geschlossenen Rohr auf Pb, aber wenig. Neben $Pb(CN)_2$ entsteht eine kohlige M. und N. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 382; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 2). — 2. Aus PbO und wss. HCN. LIEBIG (*Ann.* 25, (1828) 3). Es entsteht das basische Salz. JOANNIS. — 3. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., WITTSTEIN, $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag.* [3] **4**, (1834) 91), wird mit HCN gefällt. Aus $Pb(NO_3)_2$ entsteht nichts, ERLENMEYER; aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ das basische Salz. A. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 503). — 4. Man kocht den durch KCN in Pb-Lsgg. erhaltenen Nd. mit 5 %ig. HCN am Rückflußkühler, filtriert und läßt im Exsikkator verdampfen. N. M. GUPTA (*J. Ind. Inst. Sci.* **1**, (1914 [1919?]) 47; *J. Soc. Chem. Ind.* **39**, (1920) A. 332). — 5. Aus $PbSO_4$ und KCN. DITTE. [S. 305.] — 6. Durch $Ca(CN)_2$ aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. SCHEELE (*Opusc.* 2, 148). So entsteht basisches Salz. JOANNIS.

Weißer dicker Nd. WITTSTEIN; RODGERS. Dunkelgelbe Nadeln [?]. GUPTA. — Erhitzen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit spaltet sämtlichen N als solchen ab und hinterläßt ein Gemenge von Pb und C, das pyrophorisch ist, wenn nicht zu stark geglüht wurde. Unter Luftzutritt werden N, CO_2 und PbO erhalten. BERZELIUS; RAMMELSBERG (*Pogg.* **73**, (1847) 80). [Im übrigen s. a., wie für die übrigen Eigenschaften, *ds. Handb.* I, 3, 740 ff.]. — W. löst nicht, SCHEELE; k. sehr wenig, h. reichlicher, aber unter Zers. (blaßroter Rückstand). RODGERS. W. bildet Oxycyanid. GUPTA. — NH_3 und $(NH_4)NO_3$-Lsg. geben trübe Gemische. WITTSTEIN. HNO_3 löst unter Entw. von HCN, SCHEELE; greift nicht an [?]. GUPTA. — H_2SO_4 wirkt nicht [?], GUPTA; schon verd. k. entwickelt HCN. THOMSEN; SOUBEIRAN (*J. Pharm. Chim.* [3] **1**, (1842) 121); L. GMELIN (*Handb. Chem.*, 4. Aufl., Heidelberg **1848**, IV, 342). — Cl zers. in wss. Aufschwemmung in $PbCl_2$ und CN. Vor vollständiger Zers. wird kein CNCl gebildet. LIEBIG (*Pogg.* **15**, (1829) 571). Die klare Lsg. in h. wss. NH_4Cl trübt sich beim Erkalten. WITTSTEIN. — Unl. in wss. $Ca(CN)_2$. SCHEELE. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. liefert ein trübes Gemisch, h. Ammoniumsuccinatlsg. eine klare Fl., die sich beim Erkalten trübt. WITTSTEIN. — Die Lsg. [worin?] ist, besonders bei 60° bis 70° und in Ggw. von Rochellesalz, zum Verbleien vorteilhafter als $PbClO_4$, $PbSiFl_6$ und Bleifluoborat. J. HAAS jr. (*Metal Ind.* **17**, (1919) 12).

B. *Blei, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.* a) *Bleioxycyanid.* $Pb_3O_2(CN)_2$. α) *Wasserfrei.* — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch HCN und NH_3. Waschen bei Luftabschluß. Sorgfältiges Trocknen. — Gelblich weißer Nd. L. KUGLER (*Ann.* **66**, (1848) 63); E. ERLENMEYER (*J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 356).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man fällt wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch KCN, wäscht den reichlichen Nd. unter Luftabschluß und trocknet in der Leere. — 2. Aus PbO und überschüssiger HCN nach einiger Zeit. — Bildungswärme $2PbO, Pb(CN)_2, H_2O$ +17.8 WE. — Weißer Nd. Beim Entwässern geht

auch etwas HCN fort. Unl. in W. Beim Lösen in HNO_3 werden bei 19° 18.4 WE. frei. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **93**, (1881) 271; *Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 504).

	Berechnet für			α)		β)
	$Pb_3O_2(CN)_2$	$+H_2O$	$Pb_4O_3(CN)_2,H_2O$	ERLENMEYER.	KUGLER.	JOANNIS.
Pb	88.14	85.89	87.53	88.09	87.22	85.72
O	4.52	4.44	5.07	4.56	6.00	5.13
C	3.39	3.30	2.54	3.35	2.78	2.99
N	3.95	3.87	2.96	3.90	2.34	3.70
H_2O		2.49	1.90		1.66	2.46
	100.00	100.00	100.00	99.90	100.00	100.00

Die *Cyanate* werden nicht behandelt.

b) *Bleiammonoacetat.* $Pb(CH_3.CO.NH)_2$. — Man setzt zu Bleiimid eine Lsg. von Acetamid in fl. NH_3. Ist sie konz., so erfolgt die Umsetzung schnell. Kurzes Waschen. — Weiße amorphe M. Längeres Waschen scheint Ammonolyse zu bewirken. E. C. FRANKLIN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2282).

c) *Ammoniumbleiacetat.* — [In der Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in $(NH_4)C_2H_3O_2$.]

d) *Ammoniumbleioxalat.* — PbC_2O_4 ist l. in $(NH_4)_2C_2O_4$. H. ROSE. — Aus der Lsg. fällt durch sd. Essigsäure PbC_2O_4. VON REIS. [S. 484.]

e) *Ammoniumbleitartrat.* — Die konz. Lsg. von $PbH_4C_4O_6$ in wss. $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ gesteht nach einiger Zeit zu einer steifen Gallerte. WÖHLER.

f) *Bleinitratoxalate.* f[1]) *Basisch.* $2PbO,3Pb(NO_3)_2,PbC_2O_4,3H_2O$. — 1. Nicht zu langes Kochen von $2PbO,PbC_2O_4$ mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (1 : 2). — 2. Man kocht Oxamid mit konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und NH_3, wäscht mit k. W. und trocknet in der Leere. — Weiße glänzende Kristallkörner. Kochen mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. führt in f[2]) unter B. von $PbO,Pb(NO_3)_2$ über. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1841) 104; *Ann.* **42**, (1842) 206).

f[2]) *Normal.* $Pb_2(NO_3)_2(C_2O_4),2H_2O$. — 1. Aus der Lsg. von PbC_2O_4 in w. verd. HNO_3. DUJARDIN (*Inst.* [1] **6**; *J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 308). — 2. Kochen von PbC_2O_4 oder von f[1]) mit konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. PELOUZE. — 3. Aus dem Gemisch von verd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und HNO_3 durch verd. Oxalsäure. JOHNSTON (*Phil. Mag.* [3] **13**, (1838) 25; *Arch. Pharm.* [2] **15**, (1838) 166). — 4. Aus dem Gemisch von verd. Oxalsäure und viel HNO_3 durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Die Kristalle fallen umso langsamer aus, je weniger Oxalsäure vorhanden ist. Nicht waschen! JOHNSTON. — 5. Man fügt langsam verd. Oxalsäure zu Bleiessig, der mit viel HNO_3 versetzt ist. JOHNSTON. — 6. Aus Pb_3O_4 durch HNO_3 + A. [?]. C. RICHARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 213).

Weiße perlglänzende sechsseitige Blätter mit der Länge nach gestreiften Flächen und lange Nadeln, JOHNSTON; schiefe rhombische Säulen, MILLER; rhombische, DUJARDIN, sechsseitige, PELOUZE, Tafeln. — Bei 100° beständig, gegen 260° wasserfrei; unter 300° entweicht N_2O_3 und hinterbleibt $PbCO_3$, bei stärkerm Erhitzen PbO. JOHNSTON; DUJARDIN. — W. zers., besonders schnell das nicht bei 100° getrocknete. JOHNSTON. K. W. zers. sehr langsam, sd. schnell. PELOUZE. K. W. zers.; sd. zieht fast sämtliches $Pb(NO_3)_2$ aus, sodaß 52.35% eines Gemenges von PbC_2O_4 und wenig unzers. Doppelsalz bleiben. JOHNSTON. — L. in w. HNO_3; schießt beim Erkalten der Lsg. wieder an. DUJARDIN. — Gef. 67.28% PbO, 5.28 H_2O (bei 260°) (ber. 67.47, 5.42). JOHNSTON.

V. Blei, Kohlenstoff und Schwefel oder Selen. A. *Blei und Kohlenstoff mit Schwefel, allein und mit Sauerstoff.* a) *Bleithiocarbonate.* a[1]) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Aus Pb durch CS_2-Dämpfe bei Weißglut. — Braungelbe Nadeln. A. GAUTIER u. L. HALLOPEAU (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1111).

a[2]) *Bleitrithiocarbonat.* $PbCS_3$. — 1. Fällung von H_2CS_3 mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei der Temp. des festen CO_2. I. G. O'DONOGHUE u. Z. KAHAN (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1817). — 2. Aus Bleisalzlsg. und $(NH_4)_2CS_3$, ZEISE, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Alkalithiocarbonat. DELACHANAL u. MERMET (*Compt. rend.* **81**, (1875) 92; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 127). Schnell in der Leere neben H_2SO_4 zu trocknen. ZEISE. $CaCS_3$ gibt einen dunkelbraunen Nd., der nach dem Trocknen schwarz ist und durch Druck glänzend wird. BERZELIUS. — Roter Nd. ZEISE; DELACHANAL u. MERMET. Beim Erwärmen sublimiert CS_2 in Tropfen und hinterbleibt PbS. ZEISE; BERZELIUS. Hellrot, amorph. Wird an der Luft langsam schwarz, schneller im luftleeren Exsikkator; geht beim Dest. in H quantitativ in PbS über. O'DONOGHUE u. KAHAN. — W. zers. bei gewöhnlicher Temp. in 2 Stdn., ZEISE, schnell beim Kochen, DELACHANAL u. MERMET, in PbS und CS_2 unter Schwarzfärbung. HNO_3, konz. H_2SO_4 und J verändern in der Kälte nicht. H. KOH und k. $(NH_4)_2S$ entziehen CS_2 und färben dadurch schwarz. ZEISE. — Gef. 75.5 % PbS (ber. 75.8). O'DONOGHUE u. KAHAN.

b) *Bleisulfidcarbonat.* *Basisch* (?). $Pb(OH)_2,PbS,4PbCO_3$. — Man läßt H_2S auf Bleiweiß, das in abs. A. aufgeschwemmt ist, unter gründlichem Rühren wirken. Trocknen bei 80°. Bei der Aufschwemmung in W. können durch Hydrolyse Nebenrkk. auftreten und kann sich bei nachherigem Trocknen etwas $PbSO_4$ bilden. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 647).

	Berechnet	SACHER. Gefunden	
Pb	80 21	80.30	80.19
S	2.07	2.00	2.21
CO_2	11.37	11.23	11.38

c) *Bleithioacetat.* $Pb(CH_3.COS)_2$. — 1. PbO wird in der Säure gel. KEKULÉ (*Ann.* 90, (1854) 309). — 2. Man fällt neutrale Bleisalzlsg., vorteilhaft $Pb(C_2H_3O_2)_2$, mit Thioessigsäure, löst aus dem grauen Gemenge mit PbS die Verb. durch sd. W. und krist. um. Aus schwach mit HNO_3 angesäuerten Bleilsgg. fällt zunächst ein weißer Nd. der Verb., der aber bald zu PbS (gef. 86.16 % Pb, ber. 86.61) wird. Aus sehr verd. $PbCl_2$-Lsg. fällt rotes $3PbS,PbCl_2$. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 25, (1895) I, 350; *L'Orosi* 18, (1895) 188). — Farblose seidenglänzende feine Nadeln. KEKULÉ. Rein weiße seidenartige sehr feine und sehr leichte Kristalle. — Am Licht unverändert. TARUGI. Zers. sich schnell unter Abscheidung von PbS. KEKULÉ. Beim Erhitzen im Rohr bleibt am Boden ein schwarzer glänzender nicht flüchtiger (Unterschied von den Hg-Verbb.) Spiegel. TARUGI. — L. in W. und Alkohol. KEKULÉ. Unl. in A., Benzol, Chloroform. HNO_3 (verd. h. und konz. k.) führt in $PbSO_4$ über. NH_3, Na_2CO_3 und $(NH_4)_2S$ liefern PbS (gef. 85.92 % Pb, 13.61 S; ber. 86.61, 13.39). TARUGI. — In Lsg. sehr unbeständig. KEKULÉ. Bei schwachem Ansäuern mit HNO_3 bildet sich bald PbS [s. a. Darst. (2)], bei starkem sofort unter Erwärmung in heftiger Rk. $PbSO_4$. TARUGI. — Gef. 58.8 % Pb (ber. 58.0) KEKULÉ; 57.76 Pb, 17.93 S (ber. 57.98, 17.92). TARUGI.

d) *Bleisulfatcarbonate.* d[1]) $PbSO_4,3PbCO_3$ *und* $Pb(OH)_2,PbSO_4,2PbCO_3$. — Natürlich als *Leadhillit, Maxit* und als *Susannit.* — Maxit ist ein besonderes Mineral von der Zus. $[4PbO,5H_2O],5PbSO_4.9PbCO_3$, H. LASPEYRES (I; *N. Jahrb. Miner.* **1873**, 292); ist (abgesehen von der Härte (2.7) und der D.) dasselbe wie Leadhillit, BERTRAND (I), und wie dieser nach $[PbO,2H_2O],2PbSO_4,4PbCO_3$ zusammengesetzt. HINTZE.

α) *Künstliches* $PbSO_4,3PbCO_3$. — Bei Einw. von $PbSO_4$ auf K_2CO_3-Lsg., wenn die Menge des $PbSO_4$ die doppelte ist, die zur vollständigen Zers. des K_2CO_3 genügt. — Amorph. K_2SO_4 verändert nicht. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 230).

β) *Leadhillit.* — Ist nach neuern Analysen $Pb(OH)_2,PbSO_4,2PbCO_3$; nach H. LASPEYRES (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 194 [II]) $Pb_{18}H_{10}S_5C_9O_{56}$ [nahe $4Pb(OH)_2,5PbSO_4,9PbCO_3$, PETERS]. — Der sardinische wurde früher als *Maxit* bezeichnet. — Als *Neubildung* auf dem Blei eines Wracks (neben PbS, $PbSO_4$, $PbCl_2$), A. RUSSELL (*Miner. Mag.* **19**, (1920) 64); in den alten Bleischlacken von den Mendip Hills in Somerset. L. J. SPENCER (*Rep. Brit. Assoc.* **1898**, 375; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 286). — Farblose, gelbweiße, grünweiße, hellgrüne, auch nach Grau und Braun spielende meist tafelartige oder kurzprismatische Kristalle. Auch oktaederähnlich (Ljubija bei Prijedor, Bosnien). R. KOECHLIN (*Miner. Mitt.* **35**, (1921) 1). Maxit ist rhombisch. LASPEYRES (I). Leadhillit ist monoklin prismatisch; 1.7476 : 1 : 2.2155; $\beta = 89^\circ 47^1/_2'$. Die wichtigsten Formen der häufig flächenreichen pseudohexagonalen Krystalle sind c{001}, m{110} und a{100} gleich groß ausgebildet, x{111}, a{201}, e{20$\bar{1}$}, r{11$\bar{1}$}. (110):(1$\bar{1}$0) = 120° 27'; (111):(1$\bar{1}$1) = 107° 44'; (11$\bar{1}$):(1$\bar{1}\bar{1}$) = 107° 55$^1/_2$'; (111):(001) = 68° 31'; (201):(001) = 68° 18'; (11$\bar{1}$):(00$\bar{1}$) = 68° 42'; (20$\bar{1}$):(00$\bar{1}$) = 68° 39'. Zwillinge nach {110} und {310}; [110] als Achse. LASPEYRES (199). Sehr vollkommen spaltbar nach c. Optisch zweiachsig. Negative Doppelbrechung. Achsenebene senkrecht zu {010}; die erste Mittellinie bildet $5^1/_2$° mit der c-Achse im spitzen Winkel β. 2E = 20° 32' (rot), 22° 22' (blau). Mit steigender Temp. nimmt der Achsenwinkel schnell ab und wird zwischen 100° und 300° Null. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 444). Wird bei 115° unter bedeutender Vergrößerung des Vol. rhombisch, H. STEINMETZ (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 466); nach Vollständigkeit und Art bei 120° bis 300° optisch einachsig. HINTZE; O. MÜGGE (*N. Jahrb. Miner.* **1884**, I, 204). — Ein V. von Matlock (Derbyshire) hat E = 72° (gelb), noch 66° bei 250°. E. BERTRAND (*Compt. rend.* **86**, (1878) 348). Die Kristalle von Mendip bilden eine rhombische Abart mit 2E = $72^3/_4$°, $70^1/_2$° bei 97°. SPENCER. — Zusammenstellung der Formen: C. PALACHE u. V. GOLDSCHMIDT (*Z. Kryst.* **48**, 1910) 140). Sehr flächenreiche Kristalle aus Tintic (Utah), C. PALACHE u. L. LA FORGE (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 129); neue Formen an hellgrünen Tafeln aus Lincoln Co., Nevada. C. PALACHE (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 134). Seegrüne kurze Prismen oder dicke Tafeln aus Inyo Co., Californien. A. F. ROGERS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 42). In Granby an Stelle von Kalkspat oder als graue faserige amorphe Ausfüllung von Bleiglanzformen. W. M. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **50**, (1895) 99). — Härte 2.5. $D.^{18.9}$ 6.547 (Maxit), C. HINTZE (*Pogg.* **152**, (1874) 256); D. 6.60, E. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 17 [I]); 6.54. L. V. PIRSSON u. H. L. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, (1894) 219). $D.^{17}$ 6.874. H. LASPEYRES (*N. Jahrb. Miner.* **1872**, 407, 508; *J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1873) 470 [I]). [Die D. wird auch niedriger als 6.5 angegeben.] Maxit hat Härte 2.5 bis 3, $D.^{19}$ 6.874. LASPEYRES (I). — Bei 100° kein Gew.-Verlust, bei 200° etwa 0.1%, bei 1- bis 20stündigem Erhitzen 0.49 (0.45) bis 1.74. HINTZE.

			STROMEYER.	BERZELIUS.
$PbSO_4$	303	27.45	27.3	28.7
$3PbCO_3$	801	72.55	72.7	71.0
$PbSO_4,3PbCO_3$	1104	100.00	100.0	99.7

Von Leadhills. — STROMEYER (*Gött. gel. Anz.* **1825**, 113). — BERZELIUS (*Berz. J.B.* **3**, (1824) 134).

	Berechnet für 4PbO, SO_3,3CO_2	4PbO,SO_3, 2CO_2,H_2O	18PbO, 5SO_3, 9CO_2, 5H_2O	7PbO, 2SO_3, 4CO_2, 2H_2O	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
PbO	80.80	82.49	81.92	80.76	81.91	80.72	80.80	80.80	81.78	81.98	82.44
SO_3	7.25	7.53	8.16	8.27	8.14	7.14	7.25	8.17	8.42	8.12	7.33
CO_2	11.95	8.29	8.08	9.11	8.08	12.12	11.95	9.18	7.98	8.03	8.14
H_2O	-	1.69	1.84	1.86	1.87			2.00	1.82	1.87	1.68
	100.00	100.00	100.00	100.00	100 00	99.98	100.00	100.15	100.00	100.00	99.59

I. Sog. „Maxit“ aus der Grube Mala-Calzetta bei Iglesias (Sardinien). LASPEYRES (I). — II. Ebendaher. BERTRAND (I). — III. Aus Leadhills. BERTRAND (I). — IV. „Maxit“ aus Sardinien. HINTZE. — V. Aus Leadhills. LASPEYRES (II). — VI. Mittel aller Analysen von L. [vgl. a. *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 317)]. LASPEYRES (II). — VII. Aus Granby, Miss. PIRSSON u. WELLS. — Der Gehalt des Leadhillits an SO_3 schwankt zwischen 7.3 und 9.2%, des an CO_2 zwischen 8.5 und 11.5. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 91).

γ) *Susannit.* — Wie β) [oder nur $PbSO_4$,3$PbCO_3$? P.]; aber optisch einachsig (rhomboedrisch?). SPENCER. — Gef. 27.5% $PbSO_4$, 72.5 $PbCO_3$. BROOKE (*Edinb. N. Phil. J.* **3**, (1827) 117, 138).

d[2]) $PbSO_4$,$PbCO_3$ (?). — Soll natürlich vorkommen. Wurde von BROOKE, BEUDANT (*Traité*, Paris 1832, 366) als *Lanarkit* bezeichnet. Dieser enthält aber kein $PbCO_3$ [vgl. S. 292]. — Gef. 53.1% $PbSO_4$, 46.9 $PbCO_3$ (ber. 53.16, 46.84). BROOKE.

e) *Bleisulfatacetate.* e[1]) *Basisch* (?). — S. bei den Lsgg. δ[2]) von PbO,$Pb(C_2H_3O_2)_2$ [S. 470].

e[2]) *Sauer.* $Pb(HSO_4)(C_2H_3O_2)$. — Man leitet SO_3 in Eisessig, erhitzt bis zu einem gewissen Punkte, verd. mit W., sättigt mit PbO und dampft das Filtrat zur Kristallisation. — Durchsichtige Nädelchen, zu Büscheln oder zu undurchsichtigen Warzen vereinigt. Luftbeständig. Zers. sich bei 200° bis 210°. — Gef. 61.26% PbO, 6.57 C, 1.27 H (ber. 61.53, 6.60, 1.10). MELSENS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 392; **10**, (1844) 370; *Ann.* **44**, (1842) 97; **52**, (1844) 275).

f) *Verbindungen von Bleithiosulfat mit den Bleisalzen organischer Säuren.* f[1]) *Allgemeines.* — Solche Verbb. scheinen nur die Salze schwacher, der Essigsäure ähnlicher Säuren zu liefern. Bleiformiat und Bleitrichloracetat geben mit $Na_2S_2O_3$ Ndd. von PbS_2O_3. PERKINS u. KING (305). [Ueber die *Butyratverb.* s. PERKINS u. KING (304).]

f[2]) *Bleithiosulfatacetat.* $Pb_3(S_2O_3)_2(C_2H_3O_2)_2$. — 1. PbS_2O_3 wird in Essigsäure gel. Man setzt bei 80° zu 15 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. (1 g-Mol. in 150 l) 5 ccm 5%ige $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., dann 5 ccm Eisessig, wäscht die sich langsam abscheidenden Kristalle auf dem Filter mit verd., dann mit abs. A. und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Man kann auch zu 80° w. schwach mit Essigsäure angesäuertem W. nacheinander die $Pb(C_2H_3O_2)_2$- und $Na_2S_2O_3$-Lsg. fügen und 24 bis 48 Stdn. stehen lassen. Nimmt man bei dem ersten Verf. die $Na_2S_2O_3$-Lsg. $^1/_{3000}$ bis $^1/_{500}$ molar, so scheiden sich über Nacht Nadeln ab. Bei $^1/_{500}$ bis $^1/_{100}$ molarer Lsg. bildet sich eine Trübung oder ein Nd., dessen Lsg. in k. Essigsäure nach einigen Augenblicken einen schillernden schweren Absatz gibt. Bei noch stärkerer Verd. löst sich das PbS_2O_3 unvollständig; aber in dem Gemenge bestehen die zuletzt abgesetzten Anteile aus der Verb. P. LEMOULT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 422). — 2. Schütteln von 3.841 g PbS_2O_3 mit 50 ccm n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., Filtrieren und Trocknen. Erhalten 5.634 g (ber. für vollständige Umwandlung 5.797, Unterschied teilweise bedingt durch die merkliche Löslichkeit der Verb.). W. H. PERKINS u. A. TH. KING (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 304). — 3. Aus äq. Mengen über n./3-Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Man

mischt die Lsgg. von 12.5 g $Na_2S_2O_3,5H_2O$ und 19 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in je 150 ccm W., wäscht den Nd. mehrmals durch Dekantieren und trocknet im Vakuumexsikkator. n./50-Lsgg. geben fast reines PbS_2O_3; n./2-Lsgg. mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ (12.5 g auf 19 g Bleiacetat in je 200 ccm) PbS_2O_3 mit etwa $^1/_6$ $Pb(C_2H_3O_2)_2$. PERKINS u. KING (303). — [Aehnlich wohl von J. FOGH erhalten, der PbS_2O_3 [s. S. 310] vor sich zu haben glaubte.

Weiße schillernde feine 3 bis 4 mm lange Nadeln. Erhitzen im Rohr auf 130° verändert das Gew. nicht, färbt aber schwach bräunlich-grau. Swl. in W., noch weniger in essigsaurem, etwas mehr in sd. Aus letzterer Lsg. beim Erkalten Kristalle. Ll. in sehr überschüssiger konz. KOH. Konz. H_2SO_4 entwickelt H_2S, SO_2 und Geruch nach Essigsäure; beim Erhitzen Verkohlung. Essigsäure ist auch durch die Rotfärbung mit $FeCl_3$ und die B. von Kakodyl nachweisbar. LEMOULT. — Gef. nach (1) 64.08 u. 64.1 %Pb; die stark verd. und genau mit H_2SO_4 neutralisierte (Phenolphtalein) Lsg. von 1 g verbraucht 20.79 ccm 0.1 n. J als Mittel von 21.12, 20.44, 20.81 (ber. 64.38, 20.87). LEMOULT (423). Gef. nach (2) 13.3 % S (verbraucht 20.8 ccm 0.1 n. J); nach (3) gewichtsanal. (Pb unvollständig gefällt) 63.54 Pb, 13.33 S; titrimetrisch 13.1 S (20.5, 20.4, 20.5 ccm 0.1 n. J). PERKINS u. KING.

B. *Blei, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff. Bleirhodanide.* a) *Normal.* a[1]) $Pb(SCN)_2$. — Aus den Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und KSCN allmählich, schneller bei starkem Schütteln. J. LIEBIG (*Pogg.* 25, (1832) 546). Aus reinem $Pb(NO_3)_2$. Verunreinigungen des $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Fe, Hg und besonders Bi beeinflussen die Eigenschaften des $Pb(SCN)_2$ stark. R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 570). Bildungswärme für 1 Aeq. aus den Elementen + 21800 cal., aus der Umsetzungswärme + 3680 gegen 14°. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 797). — Weiß. C. VÖLCKEL (*Ann.* **43**, (1842) 80; *Pogg.* 58, (1843) 135). Gelbe glänzende Kristalle, die in der Mutterlauge wachsen, LIEBIG; monoklin, weiß, durchscheinend, oder federige Masse. HALL. Rhomboeder. PORRET. Vgl. a. BRANDES (*Taschenbuch* **1819**, 192). Monoklin prismatisch; 0.6310 : 1 : 1.6288; $\beta = 115° 6^1/_2'$. Prismen von m{110}, an den Enden c{001} und ϱ{10$\bar{1}$} groß, kleiner i{121}, selten ξ {12$\bar{3}$} und g{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *59° 29'; (110) : (001) = *68° 23'; ($\bar{1}$01) : (001) = *92° 20'; (10$\bar{1}$) : (110) = 36° 49'; (011) : (001) = 55° 52'; (121) : (1$\bar{2}$1) = 86° 26'; (121) : (001) = 60° 54'; ($\bar{1}$23) : (001) = 63° 9'; (12$\bar{3}$) : (1$\bar{2}\bar{3}$) = 88° 47'. KRETZER bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 4). Aeltere Messung bei SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* **4**, (1850) 108). D. 3.82. SCHABUS. — Erhitzen unter Luftabschluß entw. unter heftigem Aufblähen CS_2 und S und hinterläßt poröses metallglänzendes PbS. LIEBIG. Bei der trocknen Dest. bleiben 88.33% Rückstand, und zwar 74% PbS, der Rest mit C gemengtes Mellon. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 94). Die Zers. beginnt bei 190° bis 195°. KRÜSS (*Ber.* **17**, (1884) 1767). — Unl. in k. W.; sd. zers. in eine Lackmus rötende Fl. und ein gelbes unl. Pulver. LIEBIG. L. in 100 T. W. bei 23° 0.69 T., bei 100° 3.3. Das gräulich gelbe etwas Hg enthaltende ist auch völlig l. in sd. W., das gelbe mit etwas Bi verunreinigte fast; das rötlichgelbe eisenhaltige läßt einen Rückstand, der $Fe(OH)_3$ ähnelt. Auch mehrstündiges Kochen der Kristalle mit W. liefert kein basisches Salz, während verunreinigtes gelbes $PbO,Pb(SCN)_2$ gibt. Durch wiederholtes Umkrist. läßt sich die gelbe von Bi herrührende Farbe entfernen (573). HALL. — HNO_3 zers. bei gelindem Erwärmen plötzlich mit großer Heftigkeit ohne Abscheidung von S zu kristallinischem $PbSO_4$. LIEBIG. — H_2S zers. die in W. aufgeschwemmte Verb. sehr wenig. Im Filtrat davon bleibt frisches $Pb(SCN)_2$ weiß, auch bei weiterem Durchleiten von H_2S. Dieses zers. indes geringe neue Mengen, wenn mit W. verd. wird, bis die Fl. wieder hinreichend HSCN enthält. VÖLCKEL. Mit H_2S gesättigtes W. zers. [wenn es im Ueberschuß ist] über Nacht in einer verschlossenen Flasche vollständig zu PbS. JAMIESON (*Ann.* 58, (1846) 264). — Trocknes Cl liefert S_2Cl_2 und festes Cyanchlorid. VÖLCKEL. $COCl_2$ in Toluol wird durch überschüssiges $Pb(SCN)_2$ unvollständig (selbst bei 100° in 30 Stdn. nur zu $^1/_3$) in $CO(SCN)_2$ unter B. von $PbCl_2$

verwandelt. A. E. Dixon (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 240). $SiCl_4$ wird (in Benzol) zu $Si(SCN)_4$ umgesetzt. J. E. Reynolds (*Proc. Chem. Soc.* 22, (1906) 17; *J. Chem. Soc.* 89, (1906) 397). [S. a. PbCl(SCN).] — Organische Säuren werden beim Erhitzen in Nitrile übergeführt. Krüss. Ll. in h. Pyridin. H. Grossmann (*Ber.* 37, (1904) 562). Die Komplex-B. ist sehr ähnlich wie bei $Hg(SCN)_2$ [V, 2, 864]. A. Rosenheim u. R. Cohn (*Ber.* 33, (1900) 1112). — Gef. 63.81 % Pb (ber. 64.20), Liebig; 63.98, aus W. umkrist. 64.03; in dem gelben kristallinischen, etwas Bi enthaltenden 63.8 und 63.95 (ber. 64.09). Hall.

a²) *Pseudorhodanid.* $Pb(SCN)_6$ (?). — Aus Bleisalzen durch die K-Verb. — Gelb. Wöhler.

b) *Basisch.* — S. a. unter a¹) und Bersch auf S. 194.

b¹) $PbO,Pb(SCN)_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Der von Liebig in β) gefundene Bleigehalt entspricht mehr α) (ber. 75.7 Pb). Hall (571).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* Oder Pb(OH)(SCN). — 1. Man fügt zu wss. KSCN Bleiessig [oder umgekehrt, Hall] oder zunächst $Pb(C_2H_3O_2)_2$, dann NH_3, und trocknet den reichlichen weißen käsigen Nd. Liebig (*Pogg.* 15, (1829) 546); Parnell (*Phil. Mag.* [3] 17, (1840) 250). — 2. Kochen von unreinem $Pb(SCN)_2$ mit Wasser. Hall. — 3. Man setzt NH_3 zu $Pb(SCN)_2$ bis zum Alkalischwerden der Fl. D. Strömholm (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 441). — Gelbliches Pulver. Liebig. Aus sd. W. kleine Nadeln. Hall. Glühen im Glasrohr liefert ein CO_2 enthaltendes Gasgemenge, ohne daß S sublimiert. — Unl. in W., Liebig; etwas l. in h. W., schwerer als $PbCl_2$, leichter als $PbCrO_4$. Hall. — HNO_3 zers. beim Erwärmen heftig zu $PbSO_4$ (109.76 %); sehr wenig Pb geht in Lsg. Cl wirkt wie auf a¹). Liebig.

			Liebig.	Parnell.	Hall.	Strömholm.
Pb	208	73.50	74.96	73.78	73.3	73.33
O	16	5.65				
H	1	0.35		0.39		
C	12	4.24		4.20		
SN	46	16.26				
Pb(OH)(CNS)	283	100.00				

Ber. 73.2 % Pb, Hall; 73.40. Strömholm.

b²) $6PbO,Pb(SCN)_2,2H_2O$ (?). — 1. Aus frisch gefälltem Bleihydroxyd [vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269] und 0.05 n. KSCN. Die Lsg. nimmt etwa ⅛ der möglichen Alkalität an. — 2. Aus $Pb(SCN)_2$ und wss. NaOH. — 3. Aus b¹,β) und 0.095 n. NaOH. Die Alkalität der Fl. verschwindet fast völlig. Ein Salz zwischen b¹) und b²) scheidet sich nicht aus. — Nach (1) voluminöser Nd.; nach (2) gelbe Kristallkörner, wohl Pseudomorphosen nach $Pb(SCN)_2$. Strömholm (440).

	Berechnet		Strömholm. Gefunden	
		nach	(1)	(2)
Pb	85.38	84.64	84.67	85.23
H_2O	2.12	2.09	2.79	2.55

Nach (1) war wohl ziemlich viel CO_2 absorbiert. Strömholm (441).

b³) *Pseudoverbindung.* $Pb(OH)(SCN)_3$ (?). — 1. Man reibt $H(SCN)_3$ mit konz. KOH zusammen, verd. mit viel W., fällt mit überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und macht mit Essigsäure sauer. Völckel. — 2. Man löst durch sd. W. gereinigtes $H(SCN)_3$ in k. 10 %ig. KOH und fällt mit $Pb(NO_3)_2$. R. Calvet (*D. R.-P.* 263231, 12. 6. 1912). — Gelbbrauner Nd. Völckel. Bei 100°

dauernd beständig. Unl. in W. Verd. Säuren zersetzen nicht. Ist mit $KClO_3$ oder $KClO_4$ als Initialzünder verwendbar. CALVET. — Die von VÖLCKEL gef. Zahlen (46.09 % Pb, 10.55 C) passen auf die Formel $Pb_3OC_8N_4S_8$.

C. *Blei, Kohlenstoff, Selen und Stickstoff.* $Pb(SeCN)_2$. *Bleiselencyanid.* — Aus KSeCN durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Citronengelber Nd. L. in sd. W. unter geringer Zers. Aus der Lsg. beim Erkalten gelbe Nadeln. Bei 100° nicht zers., aber feucht blaßrot. — Gef. 49.22 % Pb, 5.72 C (ber. 49.62, 5.75). W. CROOKES (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, (1851) 16; *Ann.* **78**, (1851) 181; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 161).

VI. Blei, Kohlenstoff und Halogene.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$, *Bleihalogenidacetate. Allgemeines.* — S. a. unter $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2. — 1. Aus frisch gefälltem $PbCl_2$, $PbBr_2$ oder PbJ_2 und Bleiacetat, meist in Ggw. von Essigsäure, die nur als Lösungsmittel wirkt, entstehen $PbX.C_2H_3O_2$ oder $PbX.C_2H_3O_2.Pb(C_2H_3O_2)_2$. L. CARIUS (*Ann.* **125**, (1863) 87). Bei $PbCl_2$ spielt die Natur des Lösungsmittels (W. oder Eisessig) eine Rolle, J. WHITE (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 219 [II]); aus PbJ_2 bilden sich Verbb. vom Typus $MC_2H_3O_2,PbJ.C_2H_3O_2$. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 4 [I]). — 2. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Alkylhalogeniden entstehen dieselben Verbb. wie nach (1) im zugeschm. Rohr bei höherer Temp. CARIUS. $PbCl_2$ setzt sich im wesentlichen nicht um. WHITE (II, 222); PbJ_2 bildet mit Methyljodid $5PbJ.C_2H_3O_2$. J. WHITE u. J. M. NELSON (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 229). — Weiß. Meist luftbeständig und zersetzbar durch W. — Einzelheiten und andere Eigenschaften s. bei den einzelnen Verbb., besonders auch den Jodidacetaten.

VI^a. Blei, Kohlenstoff und Chlor. A. *Bleichloridcarbonate.* a) $Pb_3Cl_2(CO_3)_2$. Lösen von Bleiweiß in (schon k.) $MgCl_2$-Lsg., D. 1.16. Das daneben entstehende $Mg(OH)_2$ lößt sich in überschüssigem $MgCl_2$. H. HOF (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 785; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 45).

b) $Pb_2Cl_2CO_3$. — Natürlich als *Hornbleierz, Hornblei* oder *Phosgenit.* — Neben andern Bleimineralien [Näheres S. 346] als *Neubildung* in den Schlacken von Laurion und im eisernen Hut. KÖCHLIN, LACROIX; am untern Ende des Kopfes eines unveränderten Cu-Nagels, der zur Befestigung von Bleiplatten am Holz eines Schiffes gedient und mit dem Wrack gegen 2000 Jahre im Meerwasser bei Mahdia (Tunis) gelegen hatte. A. LACROIX (*Compt. rend.* **151**, (1910) 276).

b[1]) *Natürliches.* — Weiße, gelbliche, graue oder grüne kurze Säulen, auch in Zwischenfarben; diamantglänzend. Tetragonal; 1:1.0876. Prismatisch nach {001}; mit m{110}, h{210}, l{310}, am Ende c{001}, o{201}, p{203}, r{101}, x{111}, v{311}, s{211}. (001):(101) = 47° 24'; (001):(201) = 65° 19'; (001):(111) = 50° 58'; (001):(211) = 67° 39'. (111):(1$\bar{1}$1) = 72° 43'; (211):(2$\bar{1}$1) = 48° 52'. Deutliche Spaltbarkeit nach m, a und c. Positive Doppelbrechung: $\omega = 2.114$; $\varepsilon = 2.140$. Von KOKSCHAROW. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 215). Formen auch bei G. VOM RATH (*Sitzungsber. Niederrh. Ges.* 1887, 130; *Z. Kryst.* **17**, (1890) 102); A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 86). — D. 6 bis 6.3; aus Matlock 6.305. C. F. RAMMELSBERG (*Pogg.* 85, (1852) 142). Härte 2.75 bis 3. — Schm. vor dem Lötrohr leicht, in der oxydierenden Flamme zu einer gelben Kugel, in der rednd. zu Pb. — Mittlerer Brechungsindex 2.120; Brechungsvermögen 0.572. H. C. SORBY *Miner. Mag.* **2**, (1878) 1; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 313). — Die durch Kathodenstrahlen erregte Luminescenz hat eine ähnliche Farbe wie das Fluorescenzlicht. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) I, 301; **14**, (1905) II, 220; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 59). — Schon k. W. zieht das $PbCl_2$ aus. L. in verd. HNO_3. RAMMELSBERG.

b[2]) *Künstliches.* — 1. Erhitzen von $Pb(OH)_2$ mit $COCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 175°. Bei 250° Mißerfolg, bei Zwischentempp. kleine Ausbeuten sehr ungleichmäßiger Kristalle. W. A. HAMOR u. H. E. GILL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 47, (1919) 430). — 2. Schm. von $PbCl_2$ mit $PbCO_3$. Die Bedingungen der Beständigkeit konnten nicht festgestellt werden. M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] 22, (1913) II, 366). — 3. Beim Kochen von 1 Mol. (oder mehr) $PbCl_2$ und 1 Mol. $PbCO_3$ mit W. bald. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 256). S. a. J. J. BERZELIUS (*Neues Syst. Miner.*, deutsch von GMELIN u. PFAFF, Nürnberg 1816, 241). — 4. Erhitzen eines Gemenges von $PbCl_2$ und $PbCO_3$ mit W. auf 180° im geschlossenen Rohr. Durch die Bestandteile verunreinigt. CH. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 175). — 5. In Anlehnung an die Entstehungsbedingungen in der Natur: Man gießt in ein 3 l-Gefäß 1.5 l k. gesättigte $PbCl_2$-Lsg., fügt 1 l frisch ausgekochtes W. hinzu, läßt in den Raum über der Fl. langsam CO_2 strömen und wäscht nach 24 Stdn. die Kristalle, deren größter Teil auf der Fl. schwimmt, schnell mit k. W., A. und Ae. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 191). — 6. Aus $Pb(OH)Cl$ durch CO_2. [Näheres bei $PbCO_3$, S. 454.] DE SCHULTEN.

Nach (3) weißes Pulver, DÖBEREINER; nach den andern Darstt. Kristalle wie das natürliche, dessen sonstige Eigenschaften es auch teilt. Nach (1) schwach gelbe gut ausgebildete Kriställchen. HAMOR u. GILL. Nach (4) vier- oder achtseitige Tafeln, senkrecht zur Tafelfläche isotrop, in andern Richtungen kräftig doppelbrechend; c{001} herrscht vor, mit m{110}, a{100}, α{111}. FRIEDEL u. SARASIN. Nach (5) durchsichtige lebhaft glänzende Prismen. Kombination wie nach (4). D^{15}. 6.134. DE SCHULTEN (192). — Schm. (wie das natürliche) sehr leicht und verwandelt sich in höherer Temp. unter Kochen und Verlust von 7.75% CO_2 in Pb_2OCl_2. DÖBEREINER. — W. macht schnell trübe. DE SCHULTEN (194). L. in verd. HNO_3. HAMOR u. GILL. CO_2 führt die Kristalle bei Ggw. von W. in solche von $PbCO_3$ über. DE SCHULTEN (194).

		KLAPROTH.	RAMMELSBERG.	SMITH.	KRUG v. NIDDA.
$PbCl_2$	51.01	53.5	50.93	51.78	50.45
$PbCO_3$	48.99	48.4	48.85	48.22	49.44
$PbCl_2,PbCO_3$	100.00	101.9	99.38	100.00	99.89

	Berechnet	DE SCHULTEN. Gefunden nach (5)
Pb	75.97	75.97
Cl	13.01	13.03
CO_2	8.08	8.21

Aus Matlock. M. H. KLAPROTH (*Beitr. z. chem. Kenntnis der Mineralkörper*, Posen u. Berlin 1795/1815, III, 141); [neu ber.] RAMMELSBERG; SMITH (*Phil. Mag.* [4] 2, (1851) 121). — Aus der Grube Elisabeth bei Tarnowitz. KRUG v. NIDDA (*Z. d. Geol. Ges.* 2, (1850) 128). — Bei HAMOR u. GILL keine Analysen.

c) *Basisch [?].* — Aus $Pb(NO_3)_2$, NaCl, Na_2CO_3 und NaOH. G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893).

B. *Bleichloridacetate.* a) $PbCl(C_2H_3O_2)$. α) *Allein* [?]. — Vgl. S. 496. — 1. Man übergießt ein inniges Gemenge von frisch gefälltem $PbCl_2$ und wasserfreiem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit so viel Essigsäure, daß eine dickfl. M. entsteht. Diese erstarrt nach einigen Sekunden unter Erwärmung. — 2. Man bringt $PbCl_2$ und Bleiacetat in ein zugeschm. Rohr und erhitzt nach dem Erstarren auf 130° bis 140°. — 3. Man erhitzt 1 Mol. Aethylchlorid, 2 Mol. entwässertes $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 1 Mol. Essigsäure im zugeschm. Rohr auf 180°, bis sich nach einigen Stunden die Kristalle nicht mehr vermehren. — 4. Aus b, β) durch Essigsäure. — Nach (1) weiße nicht kristallinische M.; nach (2) und besonders groß (bis 4 mm lang) nach (3) durchsichtige, sehr stark glänzende monokline Prismen [Einzelheiten *a. a. O.*, 90], meist sternförmig und zu Häufchen verwachsen oder schiefwinklige Durchkreuzungen. W.

macht undurchsichtig und bildet ein Pulver, das sich unter Zurücklassung von etwas $PbCl_2$ zu b, β) löst. A. macht undurchsichtig und liefert bei längerem Kochen ein weißes Pulver, das durch Waschen mit A. immer reicher an Cl wird, während sich $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit wenig $PbCl_2$ auflöst. Swl. ohne Zers. in Essigsäure. — Gef. 11.81% Cl, 8.14 C, 1.14 H (ber. 11.76, 7.95, 0.99). CARIUS (90, 93).

β) *Mit 1 Mol.* $C_2H_4O_2$. — Durch Lösen von frisch bereitetem $PbCl_2$ in einer h. Lsg. der etwa 18fachen Menge (15 Mol. : $1PbCl_2$) Bleiacetat in Eisessig. Die Verd. beeinflußt stark die für die Abscheidung der Kristalle nötige Zeit. In etwa 12 Stdn.: Man löst 2.7 g $PbCl_2$ in sd. Lsg. von 50 g Bleiacetat in 60 bis 70 ccm Eisessig, saugt ab, wäscht sorgfältig mit k. Eisessig und entfernt dessen Ueberschuß über CaO im Exsikkator. Abgeänderte Bedingungen liefern ähnliche Ergebnisse. Die Verb. darf nicht zu lange über CaO bleiben. — Monokline Prismen. Verliert bei längerm Aufbewahren, namentlich gepulvert, etwas Essigsäure. W. zers. sofort, k. A. langsamer. Essigsäure verändert nicht und löst nicht. WHITE (II, 219).

	Berechnet	WHITE. Gefunden		
Pb	57.25	57.96	58.97	59.63
Cl	9.81	9.82	9.98	
C	13.28	12.58	10.92	10.98
H	1.95	1.86	1.72	1.64

$PbCl_2,Pb(C_2H_3O_2)_2,C_2H_4O_2$ würde verlangen 62.43% Pb, 10.69 Cl, 10.86 C, 1.52 H. WHITE (II, 221).

b) $Pb(C_2H_3O_2)_2,PbCl(C_2H_3O_2)$. α) *Mit 2 Mol.* H_2O (?). — Die Formel kommt vielleicht der Verb. γ) [s. dort] zu. WHITE (II, 224).

β) *Mit 3 Mol.* H_2O [?]. — Sehr wahrscheinlich etwas unrein. WHITE (II, 222). — 1. a, α) wird mit W. zers. — 2. Man schüttelt frisch gefälltes $PbCl_2$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., dunstet stark ein, preßt die M. zwischen Papier und krist. um. — Kristallmasse aus weißen seideglänzenden Prismen. Wird bei 100° wasserfrei; schm. vorher zu einer fadenziehenden Fl. L. in W., das entwässerte fast immer trübe (durch etwas $PbCO_3$), mit einem Tropfen verd. Essigsäure klar. Essigsäure führt in a, α) über. — Gef. 5.01% Cl (ber. 5.21). CARIUS.

γ) *Mit* ½ *Mol.* $C_2H_4O_2$. — Die Formel ist nach der Gefrierpunkterniedrigung wahrscheinlich. WHITE (II, 225). — Bildet sich in wss. Lsg. 1 Mol. $PbCl_2$ erfordert 4 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zum Lösen. Statt W. kann ohne wesentliche Aenderung 60- bis 70%ig. A. als Lösungsmittel benutzt werden. Das beste ist etwas Essigsäure enthaltendes W. Schnellste und beste Ausbeute: Aus der sd. Lsg. von 5 g $PbCl_2$ in der von 25 bis 27 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 100 ccm W. und 1 bis 2 ccm Essigsäure. Man saugt ab, wäscht mehrmals schnell mit k. W., stellt mit k. W. und einem Tropfen Essigsäure eine verd. Lsg. her, läßt über konz. H_2SO_4 verdunsten und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Die Bedingungen können weit abgeändert werden. Zuweilen, namentlich bei zu starker Konz. der Lsg. scheidet sich etwas $PbCl_2$ aus, das abzufiltrieren ist. — Lange feine seideglänzende Nadeln, radial zu Büscheln vereinigt. Das Gew. nimmt in 3 Monaten über H_2SO_4 nicht merklich ab, in 3 Stdn. bei 104° sehr wenig, in 6 Stdn. 5.13% (ber. 4.56), ohne konstant zu werden. Erweicht bei 83°, schm. gegen 193° unter Zers. und etwas Dunklerwerden zu einer durchsichtigen Fl. — Ll. in k. W. Zu konz. Lsgg. scheiden etwas $PbCl_2$ ab. Gefrierpunkterniedrigung 0.124, 0.151, 0.091, 0.110, Mittel 0.119, also Mol.-Gew. 166.7, d. h. Dissoziation in 4 einfache Mol. oder Zers. zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$. H. W. zers. beträchtlich. A. zieht, in der Wärme schneller,

$Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus und hinterläßt einen Cl-reicheren Rückstand. Da auch $PbCl_2$ in Lsg. geht, kann zuweilen der Auszug die ursprüngliche Verb. krist. lassen. Essigsäure wirkt viel stärker und zers. sofort unter Abscheidung von $PbCl_2$. WHITE (II, 222).

	Berechnet	White. Gefunden						Mittel
Pb	63.04	62.80	62.85	63.25	63.51	62.72	63.15	63.05
Cl	5.40	5.61	5.60	5.64	5.55	5.53	5.44	5.56
C	12.81	10.53	10.47	10.58	10.82*)	11.12*)		10.70
H	1.69	1.73	1.85	1.88	1.52*)	1.57*)		1.71

*) In einer Probe, die mehrere Monate über H_2SO_4 gestanden hatte, also vielleicht etwas verändert war. — Die Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2,PbCl\cdot C_2H_3O_2,2H_2O$ [α)] verlangt 62.47 % Pb, 5.35 Cl, 10.87 C, 1.98 H. Der H_2O-Gehalt (5.44 %) nähert sich dem Gew.-Verlust der Verb. bei 104°. WHITE (II, 224).

c) *Basisch.* $5PbO,PbCl_2,5Pb(C_2H_3O_2)_2,30H_2O$. *Bzw.* $Pb_6O_5Cl(C_2H_3O_2)_5,15H_2O$. — War wohl sehr unrein. WHITE (I, 2). — Man löst $PbCl_2$ in h. wss. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$, setzt Essigsäure in geringem Ueberschuß zu, verdampft in schwacher Wärme und läßt abkühlen. — Um einen Mittelpunkt angeordnete farblose, perlmutterartige, stark glänzende Büschel feiner seidiger Nadeln. Schmeckt zuerst süß, dann zusammenziehend. Verwittert etwas an der Luft. Schm. im Kristallwasser bei 82°, siedet bei 109° und verliert dann sein H_2O. Ll. in W. A. scheidet $PbCl_2$ ab. — Mehrere Analysen [die nicht angeführt sind] ergeben die Formel. POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1184; *Ann.* **56**, (1845) 245); *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 331).

C. *Bleiperchloratacetate. Bleiacetatoperchlorate.* — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $HClO_4$ entstehen [s. a. S. 479] die komplexen Verbb. $[Pb_3(C_2H_3O_2)_5]ClO_4$, $[Pb_2(C_2H_3O_2)_3]ClO_4$, $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4](ClO_4)_2$ und $[Pb(ClO_4)_4][Pb_4(C_2H_3O_2)_6]$. R. WEINLAND mit R. STROH (*Z. angew. Chem.* **34**, (1921) 354).

D. *Bleichloridcyanid.* $Pb_3Cl_2(CN)_4$. — Aus krist. $PbCl_2$ und konz. KCN-Lsg. Waschen und Trocknen bei 100°. — Färbt sich beim Stehen schnell rotbraun unter teilweiser Zers. und Verlust von CN. Swl. in Wasser. F. P. VENABLE (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 231).

	Berechnet	Venable. Gefunden		
Pb	77.98	78.46	78.32	77.98
Cl	8.76	8.29	8.47	8.76

E. *Bleichloridrhodanid.* PbCl(SCN). — Man läßt frisch bereitetes und umkrist. $PbCl_2$ mehrere Tage mit starker Lsg. von frisch dargestelltem und gereinigtem KSCN stehen, kocht die feste M. mit W. aus und läßt abkühlen. R. G. GRISSOM (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 229). Bei centimol. Verhältnis der Bestandteile aus h. Lsgg. Bei andern Verhältnissen zeigen sich u. Mk., einzeln oder aneinander gelagert, auch $PbCl_2$ und $Pb(SCN)_2$. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 823). — Als Nebenprod. bei langem Digerieren oder beim Erhitzen von $Pb(SCN)_2$ und $SiCl_4$ in Benzol. J. E. REYNOLDS (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 17; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 397). — Kristalle. Bis 150° keine Zers. GRISSOM. Lufttrockenes verändert sich in mehreren Monaten nicht; bei 100° getrocknetes wird teilweise gelb durch Persulfocyan. Wss. NH_3 zieht Cl und SCN langsam aus; sd. hinterläßt nach 3 bis 4 Wochen nur Bleihydroxyd. VENABLE (230).

		Grissom.	
Pb	68.46	68.57	68.55
Cl	11.91	12.34	
SCN	19.41	19.63	
PbCl(SCN)	99.78	100.54	

VI^b. Blei, Kohlenstoff und Brom. A. *Bleibromidcarbonat.* $Pb_2Br_2CO_3$. — 1. Kochen gleicher Mol. $PbBr_2$ und $PbCO_3$. Löwig. — 2. Aus k. $PbBr_2$-Lsg. durch CO_2 wie $Pb_2Cl_2CO_3$ [S. 497]. Bei langer Einw. des CO_2 nehmen die Kristalle infolge schwacher Reduktion einen schwärzlichen Ton an. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 193). — Unl. Masse. Löwig. Farblose durchsichtige tetragonale Kristalle, kristallographisch und optisch wie $Pb_2Cl_2CO_3$. D^{15}. 6.550. de Schulten. Schm. leicht und gibt dann das CO_2 ab. Löwig. K. W. greift an, aber langsamer als $Pb_2Cl_2CO_3$. de Schulten. — Gef. 65.21 % Pb, 25.53 Br, 6.65 CO_2 (ber. 65.30, 25.23, 6.94). de Schulten.

B. *Bleibromidacetat.* $PbBr(C_2H_3O_2)$. — 1. Erhitzen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit frisch gefälltem $PbBr_2$ und Eisessig im zugeschm. Rohr auf 130° bis 140°. — 2. Aus Aethylbromid, 2 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 1 Mol. Essigsäure im zugeschm. Rohr bei 180°. — Kleinere Kristalle als die Cl-Verb., isomorph damit; Verwachsungen nicht häufig. Von ähnlichen Eigenschaften wie die J-Verb. — Gef. 23.07% Br, 7.12 C, 0.99 H (ber. 23.15, 6.94, 0.87). Carius (91).

C. *Bleibromidrhodanide.* a) $PbBr(SCN)$. — 1. Aus den h. Lsgg. der Bestandteile wie $PbCl(SCN)$ [S. 499]. Herty u. Boggs. — 2. Aus der h. Lsg. von $PbBr_2$ in starkem wss. KSCN. Trocknen auf Papier und über H_2SO_4. — Schwach bräunliche Kristalle des regulären [im Original ersten] Systems. — Gef. 23.05 % Br, 16.65 SCN (ber. 23.02, 16.85). Venable.

b) $Pb_9Br_{16}(SCN)_2$. — Die Mutterlauge von a) wird mit HBr eingedampft. Getrocknet wie vor. — Gelbliche MM. undeutlicher Kristalle. — Gef. 3.46 % SCN (ber. 3.56). Venable.

VI^c. Blei, Kohlenstoff und Jod. A. *Bleijodidcarbonat.* $Pb_2J_2CO_3$. — 1. Man kocht $PbCO_3$ mit PbJ_2-Lsg. so lange, bis das PbJ_2 gel. bleibt. Poggiale (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1185; *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 331). — 2. Konnte aus k. PbJ_2-Lsg. durch CO_2 wie $Pb_2Cl_2CO_3$ [S. 497] nicht dargestellt werden. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 193). — 3. Aus KJ und $KHCO_3 + Pb(HCO_3)_2$, wenn letzteres überwiegt. A. Ditte (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1456; *Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 239). — Gelb. Unl. in Wasser. Poggiale. [Keine Analysen.]

B. *Bleijodidacetate.* a) $PbJ(C_2H_3O_2)$. — Konnte nicht erhalten werden. Statt dessen bilden sich die Verbb. b) und c). White (I, 4); White u. Nelson (228). Die Verb. tritt wohl als Zwischenerzeugnis auf. White u. Nelson (235). — Man erhitzt 1 Mol. Aethyljodid mit wenig mehr als 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 1 Mol. Essigsäure im zugeschm. Rohr auf 140°, läßt erkalten, wäscht die Kristalle mit Essigsäure, preßt zwischen Fließpapier und trocknet über CaO in der Leere. Carius (92). So entsteht, auch mit Aethyljodid, überwiegend PbJ_2. White (I, 6); White u. Nelson (228). Bei mehr $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und niedrigerer Temp. wird c) erhalten. White u. Nelson. — Sehr stark glänzende monokline Kristalle, ähnlich denen der Cl-Verb. W. und A. zers. Wl. in Eisessig. — Gef. 32.13 % J (ber. 32.28). Carius.

b) $Pb(C_2H_3O_2)_2,PbJ(C_2H_3O_2),\frac{1}{2}C_2H_4O_2$. — Man löst 4 g PbJ_2 in der sd. Lsg. von 50 g Bleiacetat in 100 ccm 93%ig. A. und 30 ccm Eisessig, wäscht unter Schütteln oder Rühren mit abs. A., der eine Spur $Pb(C_2H_3O_2)_2$ enthält, zuletzt auf dem Wittschen Filter an der Pumpe, und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. — Weiße monokline Prismen, gelegentlich Durchkreuzungszwillinge in Form eines lateinischen Kreuzes. Beständig an trockner Luft. — Beim Erhitzen in der Leere auf 77% geht $C_2H_4O_2$,

zunächst schnell, dann sehr langsam fort (gef. Gew.-Verlust 3.75, ber. 4.01). Erhitzen im Schmelzrohr färbt schwach gelblich, ergibt bei etwa 180° Anzeichen von Sintern, macht bei 192° pastig und liefert bei 202° bis 205° ohne sichtbare Zers. eine hell bernsteingelbe sehr viskose Fl. — W. und andere Lösungsmittel (A., Säuren) zers., während wasserfreie ätherische Salze und Kohlenwasserstoffe wenig oder nicht zu wirken scheinen. [S. a. beim NH_4-Salz S. 502.] WHITE (I, 18).

	Berechnet	WHITE. Gefunden I.						II.	
Pb	55.34	56.67		56.63		56.51*)		56.33	
J	16.96		16.33		16.55*)			16.75	
C	11.23						10.31**)		10.54**)
H	1.48						1.51**)		1.46**)

I. u. II. zwei verschiedene Proben. — *) Länger gewaschen. — **) Gef. von FOSSLER WHITE (I, 20).

c) $Pb(C_2H_3O_2)_2,5PbJ(C_2H_3O_2)$. — 1. 6 g Methyljodid und 12 g Bleiacetat (1:1 Mol.) werden mit 4 ccm Essigsäure und 4 ccm Eisessig (um das W. des nicht völlig trocknen $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aufzunehmen) in einer kurzen geschlossenen Röhre, die im Wasserbad gedreht wird, 7 Stdn. auf 98° erhitzt. Man saugt auf einem Wittschen Filter ab, wäscht schnell mit k. A. und trocknet über H_2SO_4 in einer teilweisen Leere. Die Ausscheidung der Verb. beginnt nach 1 Stde. Bei Ggw. von mehr Essigsäure oder von weniger $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bildet sich PbJ_2. — 2. Ebenso bei 70°. Nach 4 Stdn. beginnt die Abscheidung von PbJ_2. Man filtriert davon ab, dunstet in einem Kolben auf einem Dampfheizkörper 10 Stdn. ein, trennt die unten abgeschiedenen Kristalle der Verb. von dem Ring von PbJ_2, der sich an der Fl.-Oberfläche rund um den Kolben gebildet hat, und wäscht und trocknet wie bei (1). Nimmt man bei derselben Temp. 6 g Methyljodid und 6 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (2:1 Mol.) auf je 2 ccm Essigsäure und Eisessig, so scheidet sich nach 2 Stdn. die Verb., kein PbJ_2 aus. Bei 8 ccm Essigsäure bildet sich in kurzer Zeit PbJ_2, nicht, wenn das Methyl- durch Aethyljodid ersetzt wird. — 3. Aus 6 g Methyljodid (1 Mol.), 10 g Bleiacetat (0.75 Mol.), 6 ccm Essigsäure und 2 ccm Eisessig zwischen 60 und 70° in 6 Stdn. Frei von PbJ_2. — Weiße monokline Kristalle. WHITE u. NELSON (231).

	Berechnet	WHITE u. NELSON. Gefunden nach (1)	(2)	(3)
Pb	54.23	53.94	53.98	54.55
J	27.71	27.53	27.37	27.35
C	7.34	7.18	7.43	7.13
H	0.92	0.88	0.89	0.92

C. *Ammoniumbleijodidacetat.* $(NH_4)C_2H_3O_2,PbJ(C_2H_3O_2)$. — Aus der h. Lsg. von PbJ_2 in der mäßig konz. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ in 80%ig. A. beim Abkühlen unter sehr verschiedenen Bedingungen. Scheidet sich häufig auch beim Kochen der Lsg. aus. Man wäscht auf Wittschem Filter an der Pumpe mit einem Gemisch von wasserfreiem Aethylacetat und gewöhnlichem starken A., in dem 2 bis 3% $(NH_4)C_2H_3O_2$ gel. sind, und trocknet sofort über H_2SO_4 in der Leere. Ein gelblicher Ton (wahrscheinlich oberflächliche Zers. zu PbJ_2) beeinflußt die Zus. nicht. Er kann durch Schütteln mit wasserfreiem Aethylacetat in verstopfter Flasche und 24stündiges Stehenlassen unter gelegentlichem Schütteln entfernt werden. Aus der Mutterlauge beim Eindampfen weiße haarförmige Nadeln von $(NH_4)PbJ_3,2H_2O$, die am Lichte sofort hell schwefelgelb werden. — Feines kristallinisches Pulver, zuweilen 1 bis 2 mm lange rhombische Prismen. — Sehr unbeständig; zers. sich, besonders feucht, sehr schnell an der Luft und im Licht. — Erhitzen liefert PbJ_2. Im Schmelzröhrchen wird die

Verb. schnell tief zitronengelb, sintert bei etwa 157° und schm. bei 166° bis 167° zu einer bernsteinfarbenen Fl., die erst bei starkem Unterkühlen zu einer PbJ_2-ähnlichen M. erstarrt. — Swl. in der heißen Mutterlauge. (Unterschied vom K- und Na-Salz.) WHITE (I, 15). — Lösungsmittel wirken wie auf B, b). Dabei wird wohl zunächst $PbJ \cdot C_2H_3O_2$ abgespalten, dieses zerfällt nach $2PbJ(C_2H_3O_2) \rightleftharpoons PbJ_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2$ und das rückgebildete $PbJ(C_2H_3O_2)$ mit H_2O in $Pb(OH)J$ und $C_2H_4O_2$. Die Rkk. streben anscheinend einem Gleichgewichtszustande zu. Bei der Einw. von W. zeigt sich die B. von PbJ_2 sofort durch die orangegelbe Farbe des amorphen. Dieses wird langsam viel heller, zuletzt hell schwefelgelb durch B. von $Pb(OH)J$. Abs. A. zers. in mehreren Tagen wenig (gef. 30.73% J). WHITE (I, 21).

	Berechnet	WHITE. Gefunden I		II			III	
Pb	44.03			44.02			43.9	44.12
J	27.00	27.10	26.89	27.25	26.98	26.91	27.16	

I, II, III von drei verschiedenen Darstt. WHITE (I, 17).

D. *Bleijodidrhodanid.* $Pb_2J(SCN)_3$. — Aus h. Lsgg. krist. die Bestandteile nebeneinander. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 823). — Aus der Lsg. von PbJ_2 in HSCN krist. nur PbJ_2, ebenso aus der Lsg. äq. Mengen PbJ_2 und $PbCl \cdot SCN$. — Aus der Lsg. von PbJ_2 in konz. KSCN-Lsg. — Beinahe weiße kleine glänzende Kristalle. H. W. zers. — Gef. 57.22% Pb (ber. 57.83). B. THORP (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 231).

VII. Blei, Kohlenstoff und Phosphor. *Bleiacetylpyrophosphat.* $Pb_3[(C_2H_3O)P_2O_7]_2$. — Man fällt aus der Lsg. von $BaH(C_2H_3O)P_2O_7$ in schwacher HNO_3 das Ba durch H_2SO_4, neutralisiert die HNO_3 genau mit NH_3 und fällt mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Weißer Nd. Unl. in W.; ll. in schwachen Säuren. — Gef. 57.78% Pb (ber. 58.86). N. MENSCHUTKIN (*Compt. rend.* **60**, (1865) 533).

VIII. Bleisalze mit organischen Verbindungen. *Allgemeines.* — Die Additionsverbb. sind sehr unbeständig. W. A., Ae. usw. zers. HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 704). — $PbSO_4$,$PbCO_3$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ liefern mit Thioharnstoff keine Verbb. A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 18).

VIII^a. Von Bleinitrat. A. *Allgemeines.* — $Pb(NO_3)_2$ verbindet sich mit Aminen der Fettreihe, Anilin, Toluidinen, Pyridin, Chinolin, Piperidin; schwerer mit Methyl- und Dimethylanilin. BR. LACHOWICZ (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 100).

B. *Mit Aethylamin* [?]. — Aus festem $Pb(NO_3)_2$ und Aethylamin. — Weiß; unl. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 538).

C. *Mit Anilin* [?]. — Anilin löst wenig $Pb(NO_3)_2$. Die Lsg. setzt bei langem Stehen ein weißes Pulver in winziger Menge ab. MANDAL (704).

D. *Mit Pyridin.* D[1]. *Bleinitrat-Pyridin.* $Pb(NO_3)_2,xC_5H_5N$. a) *Allgemeines.* — Aus der Löslichkeitskurve [S. 256] ergibt sich, daß zwischen 19.4° und 110° mit der Lsg. die drei festen Verbb. mit 4, 3 und $^2/_3$ Mol. Pyridin im Gleichgew. sind, und daß der Uebergangspunkt der ersten in die zweite bei 51°, derjenige der zweiten in die dritte bei 96° liegt. J. H. WALTON jr. u. R. C. JUDD (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1039). — Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ fällt durch Pyridin keine Verb. mit ihm, sondern $Pb(OH)NO_3$, das Py. mech. einschließt. PINCUSSOHN (I, 17).

b) *Mit* $^2/_3$ *Mol. Pyridin.* — Die feste Phase in über 95° w. Lsgg. nach a) wird im Wasserbade bei der Temp., bei der sie herausgenommen worden ist, getrocknet. — Gef. 86.2% $Pb(NO_3)_2$ (ber. 86.27). WALTON u. JUDD.

c) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — 1. Aus der h. filtrierten gesättigten Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in sd. Pyridin nach kurzem Stehen. Absaugen. Trocknen über H_2SO_4. Das reichlich Pb und Pyridin enthaltende Filtrat gibt mit W. einen starken weißen Nd. [$Pb(OH)NO_3$?]. — 2. Aus der Lsg. von PbO in Pyridinnitrat. — Nach (1) deutlich klein kristallinisch. An der Luft leicht zers. unter Verlust von Pyridin. — Gef. nach (1) 42.63% Pb, 32.16 C_5H_5N (ber. 42.42, 32.38). L. PINCUSSOHN (*Beiträge zur Kenntnis der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* 1897, 19, 34 [I]; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 384 [II]).

d) *Mit 3 Mol. Pyridin.* — 1. Man löst trocknes (120°) $Pb(NO_3)_2$ in h. Py. und trocknet auf Thon in Py.-Atm. W. SCHMUJLOW bei A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 13). — 2. Die festen Phasen in den 60° bis 95° w. Lsgg. nach a) werden im Wasserbade bei der Temp., bei der sie herausgenommen worden sind, getrocknet. WALTON u. JUDD. — Gef. 2.93 u. 2.9 Mol. Py. auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$, SCHMUJLOW; 58.93% $Pb(NO_3)_2$ (ber. 58.98). WALTON u. JUDD.

e) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — Man filtriert die feste Phase nach a), die bei gewöhnlicher Temp. mit der Lsg. im Gleichgew. ist, ab und preßt zwischen Fließpapier. — Gef. im Mittel von mehreren Bestt. 59.11 [?] % $Pb(NO_3)_2$ (ber. 51.16). WALTON u. JUDD.

D². *Pyridinbleinitrat.* $C_5H_5N.HNO_3,Pb(NO_3)_2$. — Man versetzt wss. Pyridinnitrat mit festem $PbCl_2$ in reichlicher Menge, filtriert, läßt stehen, saugt ab und trocknet über H_2SO_4. — Gelbe Kristalle. Zerz. sich an der Luft ziemlich leicht (riecht deshalb nach Py.), zuerst schnell, dann immer langsamer. Reines $Pb(NO_3)_2$ wurde nicht erhalten. — Gef. 16.87% C_5H_5N, 43.51 Pb (ber. 16.75, 43.64). PINCUSSOHN (I, 27; II, 389).

E. *Mit Thioharnstoff.* — S. Nachträge.

VIII^b. Von Bleisulfaten. *Mit Anilin* und *Homologen.* A. *Von Blei(2)-sulfat* [?]. — Anilin löst Spuren $PbSO_4$. MANDAL (704). Die Verb. konnte durch Lösen von PbO in Pyridinsulfat nicht erhalten werden. PINCUSSOHN (I, 34).

B. *Von Blei(4)-sulfat.* a) *Anilinblei(4)-sulfat.* $(C_6H_5.NH_3)_2Pb(SO_4)_3$. — Darst. entsprechend $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ [S. 313]. — Gelber kaum kristallinischer Nd. ELBS u. FISCHER (347).

b) *Alkylanilinblei(4)-sulfate.* — Aehnlich a). ELBS u. FISCHER.

VIII^c. Von Bleichloriden. VIII^{c,1}. Von $PbCl_2$. A. *Mit Alkyl- und Alkylenaminen.* — Näheres nicht bekannt. — *Mit Aethylendiamin* [?]. — Siehe WERNER auf S. 340.

B. *Mit Anilin.* $PbCl_2,3C_6H_5.NH_2$. *Trianilino-bleichlorid.* — Man erwärmt $PbCl_2$ aus dem Wasserbade mit Anilin unter zeitweiligem Schütteln, filtriert nach 1 Stde., reibt einige Tropfen der Lsg. auf einem Uhrglase mit einem Glasstabe, impft mit den gewöhnlich nach 24 stündigem Stehen erhaltenen Kristallen die Hauptlsg., saugt nach 2 Tagen scharf ab und trocknet bei 15° unter Lichtabschluß. Ohne Impfung dauert die Krist. manchmal Wochen. — Weiße verfilzte Nadeln. D¹⁸. 1.98. — Bei 20° geht Anilin, be-

sonders bei Belichtung, fort; vollständig in etwa 2 Tagen; schnell bei 100°; bei 15° über H_2SO_4 viel langsamer, in 4 Monaten etwa $^1/_8$. Zerfällt unter Anilin bei 83° bis 85° in $PbCl_2$ und Anilin. — W. scheidet Anilin ab; A., Ae., CS_2 lösen es vollständig heraus. — Gef. 37.27% Pb, 13.01 Cl, 50.07 $C_6H_5NH_2$ (ber. 37.17, 12.72, 50.11). MANDAL (705).

C. *Mit Pyridin und Homologen.* C[1]. *Mit der Base Pyridin.* $PbCl_2,xC_5H_5N$. a) *Allgemeines.* — Die Löslichkeit von $PbCl_2$ (umkrist., vollkommen trocken) in Pyridin (eine Woche über geschm. NaOH getrocknet, Fraktion zwischen 114° und 115°) steigt mit der Temp. mehr oder weniger regelmäßig ohne Knickpunkt, nämlich

bei t°	—20	0	+22	44	65	76	90	94	102
g $PbCl_2$ in 100 g Py.	0.303	0.364	0.459	0.559	0.758	0.893	1.07	1.12	1.31

Sehr wahrscheinlich ist deshalb nur $PbCl_2,2C_5H_5N$ eine bestimmte Verb. Die sonst beschriebenen dürften durch Zers. (bei der nicht angegebenen Temp. der Darst.) daraus entstanden sein. G. W. HEISE (*J. Phys. Chem.* 16, (1912) 377). [Die Angaben der anderen Forscher scheinen der Berechtigung letzterer Annahme zu widersprechen. P.] — Der Nd., den Py. in wss. $PbCl_2$ erzeugt, schließt Py. nur mech. ein. PINCUSSOHN (I, 18).

b) *Mit $^3/_4$ Mol. Pyridin* [?]. — 1. Aus der filtrierten Lsg. von $PbCl_2$ in sd. Pyridin nach einigem Stehen. Absaugen. Trocknen über H_2SO_4. — 2. Aus der Lsg. von PbO in wss. Pyridinchlorhydrat. — Weiße Nadeln. Sehr zerfließlich; riecht deshalb stark nach Pyridin. PINCUSSOHN (I, 18, 34; II).

c) *Mit 1 Mol. Pyridin* [?]. — Man kocht PbO_2 mit der Lsg. von Pyridin in überschüssiger HCl, filtriert schnell, saugt die aus der gelbbraunen Fl. (die wohl sich schnell unter Cl-Entw. zersetzendes $PbCl_4$ enthält) sofort kristallisierende Verb. ab und wäscht mit abs. A. und Ae. Aus dem Filtrat wird durch A. und Ae. ein dunkles Oel abgeschieden. — Weiße Kriställchen. F. REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 289).

b)	Berechnet	PINCUSSOHN. Gefunden (1)	c)	Berechnet	REITZENSTEIN. Gefunden	
Pb	61.26	61.18	Cl	19.99	20.48	
C_5H_5N	17.62	17.79	N	3.92	4.04	3.86

d) *Mit 1 $^1/_3$ Mol. Pyridin* [?]. — Aus der Lsg. von $PbCl_2$ (15 g) in sd. Pyridin (100 ccm). — Farblose dünne lange Nadeln. Selbst gut getrocknete Kristalle zeigen noch Pyridingeruch. Das Pyridin kann durch Lösungmittel ohne Zers. der Verb. nicht entfernt werden. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 109).

	Berechnet	CLASSEN u. ZAHORSKI. Gefunden	
Pb	53.8	53.74	
Cl	18.45	18.45	18.43

e) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — Aus der k. gesättigten Lsg. von $PbCl_2$ in Py. [Auf porösem Thon in Py.-Atm. getrocknet?] — Nadeln. Verliert Py. sehr schnell an der Luft. — Gef. 33 bis 35% Py. (ber. 36.2). HEISE.

C[2]. *Mit den Chlorhydraten der Basen.* a) *Mit Pyridinchlorhydrat.* a[1]) $C_5H_5N.HCl,2PbCl_2,2H_2O$. — Stehen der filtrierten Lsg. von $PbCl_2$ in wss. Pyridinchlorhydrat. Absaugen. Trocknen, zuletzt über H_2SO_4. — Weiße glänzende geruchlose feine Nadeln. Luftbeständig. PINCUSSOHN (I, 22; II, 386).

	Berechnet	Pincussohn. Gefunden	
C_5H_5N	11.19	11.26	11.28
Pb	58.36	58.29	
Cl	25.14	25.27	

a[2]) $C_5H_5N.HCl,PbCl_2$. — Man fügt allmählich $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zu überschüssiger starker Pyridinchlorhydratlsg., wobei der durch jeden Tropfen hervorgebrachte Nd. sich sofort wieder löst, läßt kurze Zeit stehen und wäscht mit A.-Ae.-Gemisch. — Glänzende kleine Kristalle. — Gef. 52.85 % Pb, 26.93 Cl (ber. 52.61, 27.07). R. L. Datta u. I. N. Sen (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 754).

a[3]) $4C_5H_5N.HCl,3PbCl_2$. — Konnte nicht erhalten werden. Pincussohn. — Aus der filtrierten Lsg. von $PbCl_2$ in h. Pyridinchlorhydrat. Trocknen auf Thon und längere Zeit zwischen Fließpapier unter Druck. — Glänzende Nadeln. HCl und A. scheiden $PbCl_2$ ab. Classen u. Zahorski (109).

	Berechnet	Classen u. Zahorski. Gefunden	
Pb	48.4	48.29	
Cl	27.44	27.34	27.38

b) *Mit Picolinchlorhydrat.* b[1]) $C_6H_7N.HCl,2PbCl_2$. — Aus der reichlichen Lsg. von krist. $PbCl_2$ in sd. Picolinchlorhydrat nach dem Filtrieren. — Weiße glänzende tetragonale Blättchen. Aus picolinhaltigem A. oder HCl umkristallisierbar. Bei 80° bis 90° zers. W. u. A. scheiden $PbCl_2$ ab. Wm. Goebbels (*Ber.* 28, (1895) 793). [Keine Analyse.]

b[2]) $C_6H_7N.HCl,PbCl_2$. *α-Verbindung.* — Wie die Pyridinverb. — Weiß. Schm. nicht. Bei hoher Temp. nicht zers. — Gef. 50.74 % Pb, 26.33 Cl (ber. 50.81, 26.14). Datta u. Sen (754).

c) *Mit Lutidinchlorhydrat.* $C_7H_9N.HCl,2PbCl_2$. — Aus gesättigter Lsg. von $PbCl_2$ in sd. Lutidinchlorhydrat beim Erkalten als feste M.; aus verdünntern Lsgg. tetragonale Blättchen. Goebbels (794). [Keine Analyse.]

D. *Mit Chinolinchlorhydrat.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Scheint sich beim Lösen von $2C_9H_7N \cdot HCl,PbCl_4$ in k. konz. HCl zu bilden und aus der längere Zeit gekochten Lsg. dieser Verb. in Chinolinchlorhydrat zu krist. — Weiß. Classen u. Zahorski (106).

b) $C_9H_7N.HCl,PbCl_2$. — Wie die Pyridinverb. [s. oben]. — Weißer Nd. — Gef. 46.23% Pb, 24.17 Cl (ber. 46.68, 24.02). Datta u. Sen (754).

E. *Mit Diäthylphenylbenzylammoniumchlorid.* $N(C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_7H_7)Cl,PbCl_2$ — Sofort aus starker Lsg. des Chlorids durch Zusatz von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. — Graubrauner Nd. — Gef. 37.17% Pb, 19.08 Cl (ber. 37.41, 19.24). Datta u. Sen (755).

F. *Mit Formamid.* $PbCl_2,H.CO.NH_2$. — Wahrscheinlich. — Wochenlanges Schütteln von $PbCl_2$ mit mehrmals erneuertem Formamid. — Elektrolyse der Lsg. a. a. O., 425. — Gef. in 0.4650 g trocknen Bodenkörpers 0.2981 g Pb, 0.1032 g Cl. H. Röhler (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 433).

G. *Mit Thioharnstoff.* $PbCl_2,2CS \cdot N_2H_4$. — Man trägt in sd. konz. Thioharnstofflsg. frisch gefälltes $PbCl_2$ im Ueberschuß ein, filtriert und läßt erkalten. A. Claus (*Ann.* **179**, (1875) 132). Man trägt so lange

$PbCl_2$ ein, wie es sich noch leicht löst. Auch aus Lsgg. mit mehr Thioharnstoff. A. Rosenheim u. V. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 17). — Weiße lange Nadeln, Rosenheim u. Meyer; prächtig irisierend. Claus.

	Claus.				Rosenheim u. Meyer.	
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden
Pb	48.13	47.56	47.65	Pb	48.10	48.27
C	5.58	6.01	6.34	Cl	16.48	16.74
H	1.86	2.31	2.28			

VIII[c.2]**. Von $PbCl_4$.** A. *Allgemeines über die Verbindungen mit fetten und aromatischen Aminen.* — Aus der Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform durch das Amin. Konz. $PbCl_4$-Lsg. zers. die aromatischen Amine zu blauen, purpurfarbenen oder grünen Lsgg. und harzigen Stoffen. — Amorphe Ndd. Luftbeständig. Glühen hinterläßt $PbCl_2$. W. zers. Alkalihydroxyd fällt $Pb(OH)_2$. J. M. Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 818, 838).

B. *Mit Alkylaminen* und *Alkyl*(auch *Alkylen*)*ammoniumchloriden.* $PbCl_4,4R^I.NH_2$ *und* $2R^I.NH_2.HCl,PbCl_4$ *oder* $[R^I.NH_3]_2PbCl_6$. *Alkylammonium-hexachloroplumbeate.* a) *Mit Methylverbindungen.* a¹) *Monomethylamin.* α) *Base.* $PbCl_4,4CH_3.NH_2$. — Einleiten der Dämpfe von Methylamin in eine Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform. — Weiß. Luftbeständig. — Gef. 44.17% Pb, 29.32 Cl, 11.42 N (ber. 43.76, 30.02, 11.84). Matthews (827).

β) *Chlorhydrat.* $[CH_3.NH_3]_2PbCl_6$. — Aus überschüssigem H_2PbCl_6 und $CH_3.NH_2.HCl$ nach einiger Zeit, schneller beim Schütteln. [Weiteres s. S. 345.] — Schmutzig gelbe Blättchen (vielleicht regulär, unregelmäßig zackig begrenzt, mit schlieriger Oberfläche). An der Luft ziemlich leicht zers. — Gef. 43.18% Pb (ber. 42.79). M. Wissmüller (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* **1916**, 26) [schon 1913 ausgeführt]; A. Gutbier u. M. Wissmüller (*J. prakt. Chem.* [2] **90**, (1914) 500). [Letztere Literaturangabe auch im folgenden zu Wissmüller zuzufügen.]

a²) *Dimethylammoniumchlorhydrat.* $[(CH_3)_2.NH_2]_2PbCl_6$. — Aus stark konz. Lsgg. der Bestandteile sofort, leichter beim Ueberleiten von Cl. — Hellgelbe feine Nädelchen; lange scharf begrenzte schwach doppelbrechende Prismen, meist durch die Basis, vereinzelt auch durch Pyramiden begrenzt, mit gerader Auslöschung; wohl tetragonal oder rhombisch. — Gef. 40.83% Pb (ber. 40.45). Wissmüller (27).

a³) *Trimethylammoniumchlorhydrat.* $[(CH_3)_3.NH]_2PbCl_6$. — Wie a²). — Hellgelbe kleine reguläre Oktaeder. — Gef. 37.92% Pb (ber. 38.35). Wissmüller (27).

a⁴) *Tetramethylammoniumchlorid.* $[(CH_3)_4.N]_2PbCl_6$. — 1. Entsprechend der Aethylverb. R. J. Meyer u. H. Best (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1900) 191). — 2. Bei mäßiger Konz. der Bestandteile sofort. Wissmüller (28). — Schön krist. Meyer u. Best. Hellgelber äußerst fein kristallinischer Nd. Swl. in HCl. — Gef. 36.24% Pb (ber. 36.45). Wissmüller. [Bei M. u. B. keine Analyse.]

b) *Mit Aethylverbindungen.* b¹) *Monoäthylamin.* α) *Base.* $PbCl_4,4C_2H_5.NH_2$. — Aethylamin gibt in der Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform einen gelben Nd., der durch mehr Aethylamin weiß wird. — Gef. 39.76% Pb, 26.52 Cl, 10.32 N (ber. 39.13, 26.84, 10.59). Matthews (828).

β) *Chlorhydrat.* $[C_2H_5.NH_3]_2PbCl_6$. — Aus der Mischung der Bestandteile nach kurzer Zeit. — Zitronengelbe glänzende sehr dünne Blättchen [ähnlich a¹, β)]. An der Luft bald zers. — Gef. 40.97% Pb (ber. 40.45). Wissmüller (28).

b²) *Diäthylaminchlorhydrat.* $[(C_2H_5)_2.NH_2]_2PbCl_6$. — 1. Aus alkoh. HCl-Lsg. von PbO_2 und Diäthylaminchlorhydrat. MEYER u. BEST. — 2. Aus der Mischung der Bestandteile sogleich. WISSMÜLLER (28). — Schön krist. Besonders beständig. MEYER u. BEST. — Zitronengelbe feine Plättchen und Nädelchen; gerade Prismen mit meist pyramidaler Begrenzung, häufig schräg, parallel mit den Prismenkanten verwachsen; starke Doppelbrechung; sehr lebhafte Interferenzfarben. WISSMÜLLER (29). — Gef. 37.94, 37.41% Cl (ber. 37.47), MEYER u. BEST; 36.59 Pb (ber. 36.45). WISSMÜLLER.

b³) *Triäthylaminchlorhydrat.* $[(C_2H_5)_3.NH]_2PbCl_6$. — 1. Entsprechend b²). MEYER u. BEST. — 2. Aus sehr hoch konz. Lsgg. der Bestandteile in etwa 24 Stdn. WISSMÜLLER (29). — Schön krist. MEYER u. BEST. — Kräftig gelbe sehr große monokline Tafeln mit meist schiefer, auf einigen Flächen gerader Auslöschung. — Gef. 32.92% Pb (ber. 33.18). WISSMÜLLER. [Bei M. u. B. keine Analyse.]

b⁴) *Tetraäthylammoniumchlorid.* $[(C_2H_5)_4.N]_2PbCl_6$. — Aus der Mischung der Bestandteile schnell. — Gelber äußerst fein pulvriger Nd., u. Mk. verfilzte schwach doppelbrechende Kriställchen. — Gef. 30.33% Pb (ber. 30.45). WISSMÜLLER (29).

c) *Mit Propylverbindungen.* c¹) *Monopropylamin.* α) *Base.* $PbCl_4$, $4C_3H_7 \cdot NH_2$. — Propylamin gibt mit der Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform einen dunkel rötlichbraunen Nd., der bald in einen schwach gelblich getönten, fast weißen übergeht. — Gef. 30.56% Pb, 20.39 Cl, 7.82 N (ber. 30.22, 20.73, 8.28). MATTHEWS (829).

β) *Chlorhydrat.* $[C_3H_7.NH_3]_2PbCl_6$. β¹) *n-Verbindung.* — Aus dem Gemisch der Bestandteile sofort. — Hellgelber kristallinischer Nd.; u. Mk. kurze gedrungene Prismen mit spitzer Begrenzung, schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung; tetragonal oder rhombisch. — Gef. 38.85% Pb (ber. 38.35). WISSMÜLLER (30).

β²) *i-Verbindung.* — Augenblicklich hellgelbe sehr feine Kriställchen. Bedeckt sich schon beim Trocknen mit weißen Kriställchen von $PbCl_2$. WISSMÜLLER (30).

c²) *Dipropylaminchlorhydrat.* $[(C_3H_7)_2.NH_2]_2PbCl_6$. — Aus dem Gemisch in 12 Stdn. Meist mit Dipropylaminchlorhydrat verunreinigt. — Hellgelbe Kriställchen; u. Mk. offenbar monokline lange dünne Prismen mit basischer Begrenzung, vereinzelt Verwachsungszwillinge; starke Doppelbrechung; lebhafte Interferenzfarben, Auslöschungsschiefe 28°. — Gef. 32.29% Pb (ber. 33.18). WISSMÜLLER (30).

c³) *Tripropylaminchlorhydrat.* $[(C_3H_7)_3.NH]_2PbCl_6$. — Aus dem Gemisch ziemlich schnell und reichlich. — Orangegelbes Netzwerk sehr feiner Nädelchen; u. Mk. lange rhombische Prismen mit basischer oder pyramidaler Begrenzung, gerader Auslöschung und hohen Interferenzfarben. — Gef. 29.13% Pb (ber. 29.25). WISSMÜLLER (31).

d) *Mit Butylverbindungen.* d¹) *Monobutylaminchlorhydrat.* $[C_4H_9.NH_3]_2PbCl_6$. — Aus den Bestandteilen schnell. WISSMÜLLER (31).

α) *n-Verbindung.* — Leuchtend gelbes äußerst feines kristallinisches Pulver; u. Mk. verfilzt, stark doppelbrechend, mit vereinzelten gerade auslöschenden gedrungenen Prismen. Verhältnismäßig wenig l. in HCl. — Gef. 36.05% Pb (ber. 36.45). WISSMÜLLER (31).

β) *i-Verbindung.* — Hellgelbes feines Pulver. Zers. sich beim Trocknen. WISSMÜLLER (32).

d[2]) *Dibutylaminchlorhydrat.* $[(C_4H_9)_2.NH_2]_2PbCl_6$. *i-Verbindung.* — Aus der stark konz. Lsg. der Bestandteile. — Gelbes Pulver. Ziemlich schnell zers. — Gef. 29.97 % Pb (ber. 30.45). WISSMÜLLER (32).

d[3]) *Tributylaminchlorhydrat.* $[(C_4H_9)_3.NH]_2PbCl_6$. *i-Verbindung.* — Sehr schwierig rein. — Leuchtend gelbe fein verfilzte winzige Nädelchen. In 3 Tagen völlig zers. — Gef. 25.45 % Pb (ber. 26.14). WISSMÜLLER (32).

e) *Mit Amylverbindungen.* e[1]) *Monoamylaminchlorhydrat.* $[C_5H_{11}.NH_3]_2PbCl_6$. *i-Verbindung.* — Sehr schwierig aus den Bestandteilen. — Gelbe verfilzte Nädelchen. Sehr leicht zers. — Gef. 34.29 % Pb (ber. 34.74). WISSMÜLLER (33).

e[2]) *Diamylaminchlorhydrat.* $[(C_5H_{11})_2.NH_2]_2PbCl_6$. *i-Verbindung.* — Aus dem Gemisch allmählich. — Gelber fein pulveriger Nd.; u. Mk. vereinzelt Oktaeder. Bei längerm Liegen an der Luft zers. — Gef. 27.77% Pb (ber. 28.13). WISSMÜLLER (33).

e[3]) *Triamylaminchlorhydrat.* $[(C_5H_{11})_3.NH]_2PbCl_6$. *i-Verbindung.* — Fällt leicht als Oel, das durch Reiben sofort kristallinisch wird. — Weingelbe Kriställchen. — Gef. 23.83 % Pb (ber. 23.63). WISSMÜLLER (33).

f) *Mit Allylaminchlorhydrat.* $[C_3H_5.NH_3]_2PbCl_6$. — Aus dem Gemisch der Bestandteile nach 30 Min. langem Einleiten von Cl. — Gelbe lange Nadeln. Zers. sich beim Filtrieren. WISSMÜLLER (32).

g) *Mit Aethylendiammoniumchlorhydrat.* $[C_2H_4(NH_3)_2]PbCl_6$. — Beim Mischen der gel. Bestandteile sofort. — Gelbes Kristallmehl. Schnell zers. — Gef. 42.28 % Pb (ber. 42.97). WISSMÜLLER (34); GUTBIER u. WISSMÜLLER (506).

h) *Mit Propylendiammoniumchlorhydrat.* $[C_3H_6(NH_3)_2]PbCl_6$. — Aehnlich g). Analysenrein nur zufällig. — Gelbes Kristallpulver. Sehr leicht zers. — Gef. 41.02 % Pb (ber. 41.76). WISSMÜLLER (34); GUTBIER u. WISSMÜLLER.

C. *Mit Anilin und seinen Homologen.* a) *Anilin.* $PbCl_4,3C_6H_5.NH_2$. — Aus der verd. Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform durch Anilin. Eine konzentrierte Lsg. gibt unter heftiger Einw. wahrscheinlich dieselben chlorierten Verbb. (Anilinviolett, Mauvein, Rosanilin, Triphenylendiaminblau) wie $SnCl_4$. — Dunkelgrün. Beständig. — Gef. 32.22 % Pb, 22.94 Cl, 6.90 N (ber. 32.96, 22.61, 6.69). MATTHEWS (832).

b) *Monomethylanilin.* — Aus der alkoh. HCl-Lsg. von PbO_2 durch Monomethylanilin. — Zitronengelbe besonders schön krist. Blättchen. MEYER u. BEST.

c) *Toluidin* [?]. — Toluidin wird selbst durch sehr verd. Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform zu einer tief purpurfarbenen Lsg. (wie durch Chlorkalk oder $SnCl_4$) zers. MATTHEWS (833).

D. *Mit Pyridin und seinen Homologen.* a) *Pyridin.* a[1]) *Mit der Base.* $PbCl_4,2C_5H_5N$. — Aus der Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform durch Pyridin. — Blaßgelber Nd. Beständiger als die entsprechenden Verbb. des $ZrCl_4$ und $ThCl_4$. — Gef. 40.26 % Pb, 27.46 Cl, 5.21 N (ber. 40.83, 28.01, 5.52). MATTHEWS (834).

a[2]) *Chlorhydrat.* α) $2C_5H_5N.HCl,PbCl_4$. *Pyridiniumhexachloroplumbeat.* $[C_5H_5NH]_2PbCl_6$. — 1. Aus H_2PbCl_6 und der Lsg. von 1 bis 2 % Pyridin in mäßig verd. HCl. Sonst wie bei $(NH_4)_2PbCl_6$ [S. 362]. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 778). — 2. Aus der mehr oder weniger konz. Lsg. der Bestandteile. WISSMÜLLER (34); GUTBIER u. WISSMÜLLER (506). [Letztere Literaturangabe auch für die folgenden Verbb.] — 3. Aus der Lsg. von PbO_2 in alkoh. HCl durch Pyridin. — Gelbe Kristalle. MEYER u. BEST. Zitronen-

gelbe Nadeln von ähnlicher Form wie $(C_5H_5NH)_2PACl_6$, ELBS u. NÜBLING, aus nicht zu konz. Lsgg.; aus konz. hellgelbes undeutliches Kristallpulver; u. Mk. Prismen, meist abgeplattet; höchst wahrscheinlich triklin. WISSMÜLLER. Etwas weniger beständig und etwas schwerer l. als $(NH_4)_2PbCl_6$. Kann mehrere Stdn. ohne Zers. auf 68°, vorübergehend viel höher erhitzt werden. 100 ccm 20%ige HCl lösen bei Zimmerwärme ungefähr 0.2 g. [Sonstige Eigenschaften wie die allgemeinen der Doppelsalze, S. 345.] ELBS u. NÜBLING.

	Berechnet von ELBS u. NÜBLING.	ELBS u. NÜBLING.	MEYER u. BEST.	WISSMÜLLER.
		Gefunden		
Pb	35.68	35.49		35.50
Cl	36.69	36.52	36.31	

Gef. 11.12% wirksames Cl (ber. 11.1). MEYER u. BEST. Ber. 35.71 Pb. WISSMÜLLER.

β) $5C_5H_5N.HCl,2PbCl_4$. — Man fügt zur HCl-Lsg. von $PbCl_4$ unter starkem Abkühlen Pyridinchlorhydrat-Lsg., saugt sofort ab, wäscht mit k. konz. HCl und trocknet auf Thon sowie mehrere Tage im Exsikkator über CaO oder NaOH. Auch anscheinend beim Erkalten der Lsg. von $(NH_4)_5Pb_2Cl_{13}$ in h. Pyridinchlorhydrat. — Tief gelber kristallinischer Nd. Swl. in konz. HCl. Ll. in Pyridin. Aus dieser konz. h. Lsg. gelbe Nadeln. Die Mutterlauge erstarrt zu einer gelben wachsartigen M. Eigenschaften wie die der NH_4- und Chinolin-Verb. [S. 364 u. 510]. Im Gegensatz zu letzteren liefert Umsetzung mit KBr- oder KJ-Lsg. Verbb., die sich schon in der Kälte leicht zers. CLASSEN u. ZAHORSKI (108, 106).

	Berechnet	CLASSEN u. ZAHORSKI. Gefunden	
Pb	32.4	32.3	
Gesamt- Cl	36.1	35.85	36.0
wirksames Cl	11.1	11.2	11.2

b) *Mit Picolinchlorhydrat.* b¹) $2C_6H_7N.HCl,PbCl_4$. *Picoliniumhexachloroplumbeat.* $[C_5H_4.CH_3.NH]_2PbCl_6$. α) *α-Verbindung.* — Aus der gemischten Lsg. der Bestandteile nach und nach. — Hellgelbe Nädelchen und Spieße; u. Mk. rhombische Kriställchen mit gerader Auslöschung und von zackigem Aussehen, weil durch parallele Verwachsung ährenförmige Gebilde entstehen. — Gef. 33.79% Pb (ber. 34.06). WISSMÜLLER (35).

β) *β-Verbindung.* — Fällt ziemlich schnell. — Hellgelbe derbe Kristalle, u. Mk. rhombische Prismen, durch Domen abgeschlossen, von gerader Auslöschung. — Gef. 34.03% Pb. WISSMÜLLER (35).

b²) $7C_6H_7N.HCl,3PbCl_4$. — Man fügt zu 300 ccm dunkelgelber H_2PbCl_6-Lsg. (Eintragen von 5 T. $PbCl_2$ in 100 T. rauchender HCl und Einleiten von Cl unter Kühlen) 10 g durch HCl neutralisiertes Picolin langsam und unter stetem Rühren, wäscht den sich bald bildenden Nd. mit chlorhaltiger HCl und trocknet auf Thon sowie über Natronkalk in der Leere. — Gelber kristallinischer Nd. Luftbeständig. W. zers. zu einer klaren braunen Lsg. (wahrscheinlich $Pb(OH)_4$), aus der sich nach kurzer Zeit PbO_2 absetzt. Konz. H_2SO_4 scheidet nach und nach $PbSO_4$ aus. L. in HCl-haltigem W., anscheinend ohne Zers. Die Verb. kann aus dieser Lsg. nicht zurückgewonnen werden. WM. GOEBBELS (*Ber.* 28, (1895) 793). [Keine Analyse.]

c) *Lutidinchlorhydrat.* c¹) $2C_7H_9N.HCl,PbCl_4$. *Lutidiniumhexachloroplumbeat.* $[C_5H_3(CH_3)_2.NH]_2PbCl_6$. — Aus H_2PbCl_6-Lsg. und der ber. Menge Lutidinchlorhydrat, GOEBBELS; käuflichem. Ziemlich schnell. — Hellgelbe Kristalle u. Mk. rhombische Prismen, domatisch begrenzt, gerade auslöschend, mit starker

Doppelbrechung und lebhaften Interferenzfarben. WISSMÜLLER (35). Schmp. 135°. GOEBBELLS. — Gef. 32.35% Pb (ber. 32.56). WISSMÜLLER. [Bei G. keine Analyse.]

c²) $5C_7H_9N.HCl.2PbCl_4$. — Durch Lutidinchlorhydrat in ziemlichem Ueberschuß. — Gelbe Kristalle. Schmp. 132°. GOEBBELS. [Keine Analyse.]

d) *Collidinchlorhydrat.* $[C_5H_2(CH_3)_3.NH]_2PbCl_6$. — Entsprechend b) entsteht ein schön krist. Nd., der sich indessen beim Absaugen der Mutterlauge bald zers. GOEBBELS. — Aus der Mischung der Bestandteile (Collidin aus Aldehyd) sofort. — Kräftig gelbe mkr. rhombische Prismen mit starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung, isomorph mit c¹), vereinzelt aber durch Basis, statt Domen, begrenzt. — Gef. 30.86% Pb (ber. 31.19). WISSMÜLLER (36).

E. *Mit Chinolin.* a) *Base.* $PbCl_4,2C_9H_7N$. — Einw. von Chinolin (sehr heftig) auf die Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform. — Zitronengelber Nd. Sehr beständig. — Gef. 33.90% Pb, 23.06 Cl, 4.34 N (ber. 34.10, 23.39, 4.61). MATTHEWS (836).

b) *Chlorhydrat.* $2C_9H_7N.HCl,PbCl_4$. *Chinoliniumhexachloroplumbeat.* $[C_9H_7.NH]_2PbCl_6$. α) *Mit gewöhnlichem Chinolin.* — Aus mäßig konz. Lsgg. der Bestandteile. WISSMÜLLER (36). Man fügt zu H_2PbCl_6 unter starker Abkühlung Chinolinchlorhydrat-Lsg., A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 105), eine 0.1%ige Lsg. von Chinolin in mäßig verd. HCl und verfährt wie bei $(NH_4)_2PbCl_6$ [S. 362], ELBS u. NÜBLING, saugt sofort ab, wäscht mit k. konz. HCl und trocknet auf Thon sowie mehrere Tage im Exsikkator über CaO oder NaOH. CLASSEN u. ZAHORSKI. — Sofort zitronengelber kristallinischer Nd., CLASSEN u. ZAHORSKI; bei sehr langsamem Abscheiden zitronengelbe dünne lange Nadeln, bei schnellem hellgelber mikrokristallinischer Nd. ELBS u. NÜBLING; WISSMÜLLER. — Weit beständiger als $(NH_4)_5Pb_2Cl_{13}$; kann bei über 120° ohne Zers. erhitzt werden. CLASSEN u. ZAHORSKI. Unbeständiger als $(NH_4)_2PbCl_6$; verträgt mehrere Stdn. 72°, vorübergehend viel höhere Temp. [Sonstige Eigenschaften wie die allgemeinen, S. 345.] ELBS u. NÜBLING. Färbt sich beim Erwärmen tief orange, welche Färbung noch einige Zeit nach dem Erkalten bestehen bleibt. — Verhält sich gegen W. wie $(NH_4)_5PbCl_{13}$. L. in konz. k. HCl. CLASSEN u. ZAHORSKI. 20%ige HCl löst bei Zimmerwärme annähernd 0.10 g. ELBS u. NÜBLING. HBr und HJ setzen zu beständigen ähnlich zusammengesetzten Verbb. um. Chinolin und Pyridin zers. unter Ausscheidung eines dunklen Nd. Zll. in h. $C_9H_7N.HCl$; krist. beim Erkalten unzers. aus. Wird die Lsg. längere Zeit zum Kochen erhitzt, so geht $PbCl_4$ in $PbCl_2$ über. CLASSEN u. ZAHORSKI.

	Berechnet von CLASSEN u. ZAHORSKI.	CLASSEN u. ZAHORSKI.	ELBS u. NÜBLING.	WISSMÜLLER.
		Gefunden		
Pb	30.43	30.78	30.26	29.70
ges. Cl	30.28	30.12	31.12	
wirks. Cl	10.42	10.28		

ELBS u. NÜBLING ber. [richtiger] 31.29 Cl (gesamt); WISSMÜLLER 30.45 Pb.

β) *Mit i-Chinolin.* — Wie α), nur Kristallmehl und lange Nadeln etwas dunkler gelb. — Gef. 29.89% Pb. WISSMÜLLER (37).

F. *Mit β-Naphthylamin.* $PbCl_4,C_{10}H_7.NH_2$. — Durch β-Naphthylamin aus der verd. Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform. In stärkern Lsgg. wird Naphthylamin anscheinend zers. — Dunkelgrüner Nd. — Gef. 43.47% Pb, 28.32 Cl, 3.24 N (ber. 42.07, 28.86, 2.84). MATTHEWS (837).

VIII[d]. Von Bleibromiden. VIII[d,1]. Von $PbBr_2$. A. *Mit Alkylaminen.* a) *Mit Methylverbindungen.* $3N(CH_3)_4Br,2PbBr_2$. *Tetramethylammoniumbleibromid.* — Aus sehr starker Lsg. des $N(CH_3)_4Br$ durch konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. Waschen mit A.-Ae.-Gemisch. — Weißer nicht schm. Nd. — Gef. 34.37% Pb, 46.93 Br (ber. 34.61, 46.81). K. L. Datta u. I. N. Sen (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 753).

b) *Mit Aethylverbindungen.* b[1]) *Base.* — Siehe S. 373.

b[2]) *Bromhydrat.* $3N(C_2H_5)_4Br,2PbBr_2$. — Wie a). — Weiß. — Gef. 30.30% Pb, 41.39 Br (ber. 30.35, 41.06). Datta u. Sen (753).

B. *Mit Anilin.* a) $3PbBr_2,2C_6H_5.NH_2$. — Aus b) bei 20° in einigen Tagen. — Eigelb. Ist bei 20° beständig. A. entzieht das Anilin [während die Verb. in den PbJ_2-Mischverbb. [S. 515] gegen A. beständig zu werden scheint. Mandal (705)]. — Gef. 48.27% Pb, 14.38 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 48.28, 14.46). Hj. Mandal (*Ber.* **54**, (1921) 706).

b) $PbBr_2,2C_6H_5.NH_2$. *Dianilino-bleibromid.* — Wie die Cl-Verb. [S. 503]. Impfen unnötig. — Weiße verfilzte Nadeln. D[17]. 2.47. Verhalten wie das der Cl-Verb., mit Ausnahme der B. von a). — Gef. 37.76% Pb, 28.80 Br, 33.33 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 37.45, 28.89, 33.66). Mandal (706).

c) $PbBr_2,3C_6H_5.NH_2$ (?). — Nur in der Mischverb. mit $PbCl_2$ [S. 512] beständig Mandal (705).

C. *Mit Pyridin.* $PbBr_2,xC_5H_5N$. a) *Allgemeines.* — Zwischen —26° und +110° sind in den durch 5stündiges Rühren von $PbBr_2$ mit Pyridin erhaltenen Lsgg. die Verbb. mit 2 und 3 Mol. Py. als Bodenkörper. Beide verlieren sehr leicht Py. an der Luft, selbst 30° oder mehr unter dem Umwandlungpunkt (19°). Als solche Zers.-Prodd. sind wohl die übrigen beschriebenen Verbb. zu betrachten. Die Löslichkeit von $PbBr_2$ in Py. sinkt zunächst schnell von —26° bis +19° und steigt dann, zunächst langsam, hierauf schneller, nämlich:

t°	—26	—10	—5	0	+13	19	26	45	64	77	95	100	105
g $PbBr_2$ in 100 g Py.	1.02	0.89	0.84	0.800	0.661	[etwa 0.56]	0.583	0.661	0.800	0.969	1.33	1.44	1.56

Unter 19° ist festes $PbBr_2,3C_5H_5N$, über 19° festes $PbBr_2,2C_5H_5N$ mit der gesättigten Lsg. im Gleichgew. G. W. Heise (*J. Phys. Chem.* **16**, (1912) 379). — Ueber die Natur der Verbb. s. F. Reitzenstein (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 289, 301).

b) *Mit 1 Mol. Pyridin* [?]. — 1. Aus der Lsg. von $PbBr_2$ in sd. Py. (1.5 g in 100 ccm) zunächst. Man trennt bald von der Mutterlauge und trocknet zwischen Filtrierpapier, dann über H_2SO_4. Goebbels (794). — 2. Aus starker Pyridinbromhydrat-Lsg. durch $PbBr_2$. Datta u. Sen (754). — 3. Krist. aus der Lsg. von c) in pyridinhaltigem A. längere Zeit. Goebbels. — Weiße dünne Nadeln. Weißer flockiger Nd. Bei 130° sofort gelb, dann nicht weiter verändert. Datta u. Sen. — Bei Goebbels keine Analyse. Gef. 39.53% Pb, 45.10 Br (ber. 39.28, 45.54). Datta u. Sen.

c) *Mit 1²/₅ Mol. Pyridin* [?]. $5(PbBr_2,C_5H_5N),2C_5H_5N$. — Durch mehrstündiges Verbleiben von b) in der Mutterlauge oder viele Tage langes in pyridinhaltigem A. — Mkr. Rhomboeder. Goebbels. [Keine Analyse.]

d) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — Aus der Lsg. von $PbBr_2$ in sd. (oder über 19° w.) Py. — Sehr kleine höchst unbeständige Kristalle. [S. a. unter a).] — Gef. 28 bis 30% Py. (ber. 30.1). Heise (380).

e) *Mit 3 Mol. Pyridin.* — Erwärmen der unter 19° gesättigten Lsg. von $PbBr_2$ in Py. — Eigenschaften wie d). — Gef. 37% Py. (ber. 39.2.). HEISE (380).

D. *Mit Picolinbromhydrat.* $C_6H_7N.HBr,PbBr_2$. *α-Verbindung.* — Wie die Py.-Verb. — Weißer flockiger Nd. Bei 100° gelb; schm. bei 168° bis 169° zu einer schwarzen dicken Fl. — Gef. 38.37% Pb, 44.26 Br (ber. 38.26, 44.36). DATTA u. SEN (754).

E. *Mit Chinolinbromhydrat.* a) $C_9H_7N.HBr,4PbBr_2$ (?). — Entsteht wahrscheinlich, im Gemenge mit $PbBr_2$, beim Erkalten der Lsg. von $2C_9H_7N.HBr,PbBr_4$ in sd. W. — Schwach gelbe verfilzte Nadeln. — Gef. 45.37% Pb, 43.5 bis 43.65 Br. CLASSEN u. ZAHORSKI (107).

b) $C_9H_7N.HBr,PbBr_2$. — Wie die Py.-Verb. — Weiß. — Bei 320° beginnt Zers. — Gef. 36.01% Pb, 41.40 Br (ber. 35.88, 41.59). DATTA u. SEN (754).

c) $2C_9H_7N.HBr,PbBr_2,Br_2$. — Ist wahrscheinlich die Formel des von CLASSEN u. ZAHORSKI als $PbBr_4$-Verb. angesprochenen Körpers, weil es nur schwach oxydiert. — Gef. 21.64% Pb, 50.40 Br (ber. 21.85, 50.70). ELBS u. NÜBLING (778).

d) *Mit Dibromchinolinchlorhydrat.* $C_9H_7N.HBr,PbBr_2,C_9H_7N.Br_2.HBr$ (?). — Diese Formel (ber. 50.6% Pb, 21.81 Br) könnte die Verb. $2C_9H_7N.HBr,PbBr_4$ haben. CLASSEN u. ZAHORSKI (108).

F. *Mit Thioharnstoff.* $PbBr_2,2CS.N_2H_4$. *Bzw.* $Pb(CSN_2H_4)_2Br_2$. — Absättigen einer sd. Thioharnstofflsg. mit $PbBr_2$. — Gelblichweiße Nadeln. — Gef. 39.80% Pb, 30.26 Br, 11.24 N (ber. 39.85, 30.80, 10.82). ROSENHEIM u. MEYER.

VIII^{d,2}. Von $PbBr_4$. *Mit Chinolinbromhydrat.* $2C_9H_7N.HBr,PbBr_4$. — Man fügt zu k. gesättigter KBr-Lsg. unter Abkühlen in kleinen Anteilen fein gepulvertes $2C_9H_7N.HCl,PbCl_4$, dessen gelbe Farbe allmählich durch tief Orange in Mennigrot übergeht, während die Lsg. schwach gelb wird, verreibt, bis keine gelben Punkte mehr sichtbar sind, preßt den Nd. möglichst bald ab und trocknet auf Thonplatten sowie in der Leere. — Zinnoberrotes schweres Pulver. — L. in W. von gewöhnlicher Temp. unter teilweiser Zers.; sd. W. zers. schneller unter Abspaltung von Br. Beim Erkalten krist. wahrscheinlich eine Verb. von $PbBr_2$ mit Chinolinbromhydrat im Gemenge mit $PbBr_2$. Alkalihydroxyde und -carbonate liefern beim Kochen einen PbO_2-haltigen Nd. unter gleichzeitiger Abspaltung von Chinolin. — KJ zers. nicht quantitativ unter Ausscheidung von J und B. einen schwarzbraunen Nd. — A. entzieht Br. — Gef. 21.62% Pb, 50.79 u. 50.71 Br (ber. 21.81, 50.60). CLASSEN u. ZAHORSKI (107). — S. ELBS u. NÜBLING oben unter VIII^{d,1}, E, c).

VIII^{d,3}. Von Bleibromid und -chlorid. *Mit Anilin.* $3PbCl_2,PbBr_2,12C_6H_5.NH_2$. — Vielleicht isomorphe Mischung. MANDAL (705). — Erhitzen eines Gemenges von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Anilin auf dem Wasserbade. Aus dem Filtrat. — Weiße stark glänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Anilin. — Gef. 35.68% Pb, 9.09 Cl, 6.96 Br, 48.27 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 35.75, 9.18, 6.89, 48.18). HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 707).

VIIIe. Von Bleijodiden. VIII^{e,1}. Von PbJ_2. A. *Mit Alkylaminen und Tetraalkylammoniumjodiden.* A[1]. *Mit Tetramethylammoniumjodid.* $4N(CH_3)_4J,3PbJ_2$. — Eingießen von $N(CH_3)_4J$-Lsg. in sd. konz. PbJ_2-Lsg. Bildungswärme +5.29 WE. — Weißlicher kristallinischer Nd. aus länglichen seidigen stark doppelbrechenden Prismen mit Längsauslöschung; mit Streifen

als Anzeichen von Zwillings-B., geraden und schrägen Zuspitzungen, positiver Längsachse, Abplattung parallel der Achsenebene. L. ohne Zers. in sd. W.; aus der Lsg. beim Abkühlen lange Nadeln. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 444; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 385 [II]).

		MOSNIER.	
N	2.56	2.62	2.64
C	8.77		
H	2.19		
Pb	28.39	28.42	28.43
J	58.07	57.89	57.92
$[N(CH_3)_4]_4Pb_3J_{10}$	99.98		

A[2]. *Mit Aethylverbindungen.* a) *Aethylamin.* — Siehe SHINN auf S. 388 unten.

b) *Tetraäthylammoniumjodid.* b[1]) $4N(C_2H_5)_4J,3PbJ_2$. — Wie die Methylverb. Bildungswärme +4.76 WE. — U. Mk. weißliche sehr lang gestreckte gestreifte rhombische oder quadratische Stäbchen (Längsauslöschung, starke Doppelbrechung, Auslöschung beim Drehen um 90° um die Achse); Schnitt senkrecht zur Längsachse längliches Sechseck, entgegengesetzt orientiert, vielleicht Zwillinge. W. zers. nicht. MOSNIER (I; II, 386).

		MOSNIER.	
N	2.32	2.35	2.37
C	15.92		
H	3.31		
Pb	25.75	25.92	25.89
J	52.67	52.50	52.65
$[N(C_2H_5)_4]_4Pb_3J_{10}$	99.97		

b[2]) $3N(C_2H_5)_4J,2PbJ_2$. — Man fügt unter stetem Rühren starke $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zu gesättigter $N(C_2H_5)_4J$-Lsg., wäscht die gelben Flocken mit A.-Ae.-Gemisch und trocknet. — Hellgelb. Beim Stehen grau. Schm. bei 212° zu einer orangegelben glänzenden klaren dünnen Fl. — Gef. 24.52% Pb, 52.36 J (ber. 24.45, 52.54). R. L. DATTA u. I. N. SEN (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 752).

A[3]. *Mit Propylverbindungen.* $N(C_3H_7)_4J,PbJ_2$. — Wie A[2], b[2]). — Gelbes Pulver. Schm. bei 194° zu einer roten Fl. — Gef. 26.97% Pb, 49.00 J (ber. 26.75, 49.22). DATTA u. SEN (753).

A[4]. *Mit Phenylammoniumjodid.* $4N(C_6H_5)H_3J,3PbJ_2$. — Aus der Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. Lsg. von $N(C_6H_5)H_3J$ nach dem h. Filtrieren beim Abkühlen. Bildungswärme +44.12 WE. — Gelbliche Nadeln des quadratischen oder rhombischen Systems. W. zers., wie $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$, entgegen $[N(CH_3)_4]_4Pb_3J_{10}$. MOSNIER (I; II, 388, 425).

		MOSNIER.	
N	2.47	2.54	2.52
C	12.70		
H	1.41		
Pb	27.39	26.98	27.10
J	56.02	55.98	55.99
$[N(C_6H_5)H_3]_4Pb_3J_{10}$	99.99		

A[5]. *Mit Trimethyl-p-Tolylammoniumjodid.* $3N(CH_3)_3C_7H_7J,2PbJ_2$. — Wie A[2], b[2]). — Hellgelb. Neigt bei gewöhnlicher Temp. zum Braunwerden. Wird beim Erhitzen allmählich schwarz; schm. unscharf. — Gef. 23.48% Pb, 50.54 J (ber. 23.62, 50.72). DATTA u. SEN (753).

B. *Mit Anilin.* a) $PbJ_2,C_6H_5.NH_2$. *Anilino-Bleijodid.* — Aus h. (100° oder Sdp.) gesättigter Lsg. von PbJ_2 in Anilin beim Erkalten. [S. im übrigen

die Cl-Verb., S. 503.] — Gelbe stark glänzende Nadeln. D^{18}. 3.80. Gleicht der Cl- und Br-Verb., gibt aber Anilin erst bei etwa 50° langsam (bei 100° schnell) ab. W. entfernt Anilin langsam vollständig, A. oder Ae. schnell. — Gef. in der lufttrocknen Verb. 37.52% Pb, 45.96 J, 16.67 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 37.39, 45.81, 16.80). HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 707).

b) $PbJ_2,2C_6H_5.NH_2$ (?). — Ist nur in den Mischverbb. mit $PbBr_2$ [S. 515] beständig. MANDAL (705).

C. *Mit Pyridin.* a) *Base.* PbJ_2,xC_5H_5N. a[1]) *Allgemeines.* — Die Löslichkeit von PbJ_2 in Py. [s. a. S. 388, unten] ergibt sich bei je 5 stündigem Rühren mit überschüssigem PbJ_2 zu:

t°	—37	—28	—20	—9	0	+3	6
gPbJ_2 in 100 g Py.	0.166	0.168	0.175	0.186	0.200	0.215	0.225

t°	15	35	57	77	92	98	105	108	112
gPbJ_2 in 100 g Py.	0.208	0.188	0.190	0.228	0.290	0.340	0.370	0.410	0.445

Zwischen —43.5°, dem Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. (Quadrupelpunkt), und +6° (2. Quadrupelpunkt) ist mit der gesättigten Lsg. $PbJ_2,3C_5H_5N$ im Gleichgew., zwischen 65°, bis wohin die Löslichkeit fast ungeändert bleibt, und dem Sdp. die Verb. mit 2 Mol. Py. Beide bilden ziemlich beständige kleine Kristalle. G. W. HEISE (*J. Phys. Chem.* **16**, (1912) 375).

a[2]) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — PINCUSSOHN gibt keine Formel und Analyse an. — 1. Man kocht PbJ_2 lange mit Pyridin und filtriert vom überschüssigen PbJ_2 ab. L. PINCUSSOHN (*Beiträge z. Kenntnis der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* **1897**, 20; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 385). Vom PbJ_2 löst sich sehr wenig. An das ungel. PbJ_2 lagert sich Pyridin an (Farbänderung!). Man filtriert und trocknet auf Thon. H. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 562). — 2. Bodenkörper zwischen 65° und dem Sdp. des Py. [S. a. unter a[1]).] HEISE (376). — Weiße, PINCUSSOHN, kreideweiße, HEISE, Kriställchen. Matt gelb, amorph. Luftbeständig. Bei 110° entweicht sämtliches Py. GROSSMANN. — Gef. 32.44% Pb, 4.74 N (ber. 33.42, 4.54), GROSSMANN; 25.6 Py. (ber. 25.6). HEISE (377).

a[3]) *Mit 3 Mol. Pyridin.* — Bodenkörper unter 6°. Die dicke Paste in Py. läßt sich leicht auf Thon trocknen. — Kreideweißes feines Kristallpulver. Bei Zimmertemp. beständig. — Gef. 33.95% Py. (ber. 33.96). HEISE (376).

b) *Jodhydrat.* $2C_5H_5N.HJ,PbJ_2$. — Man versetzt die durch Elektrolyse von HJ zwischen Bleielektroden erhaltene Anodenfl. [s. PbJ_4, S. 389] mit wss. $C_5H_5N.HJ$-Lsg. und krist. den graugrünen kristallinischen Nd., der offenbar nicht $2C_5H_5N.HJ,PbJ_4$, sondern $2C_5H_5N.HJ,PbJ_2,J_2$ ist, aus jodhaltigem HJ um. — Gelbe Kristalle. — Gef. 58.2% J (ber. 58.0). K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 779).

D. *Mit Chinolin.* D[1]. *Allein.* a) *Base.* $PbJ_2,2C_9H_7N$. — Aus der Lsg. von PbJ_2 in sd. Chinolin, in dem es sich in ziemlicher Menge löst. — Blaßgelbe Nadeln. Kann aus chinolinhaltigem A., jedoch mit geringer Ausbeute, gereinigt werden. — [Keine Analyse.] WM. GOEBBELS (*Ber.* **28**, (1895) 794).

b) *Jodhydrat.* α) *Allein.* $2C_9H_7N.HJ,PbJ_2$. *Bzw.* $(C_9H_7NH)_2PbJ_4$. — Aus dem braunen Nd., den $C_9H_7N.HJ$ in der bei Elektrolyse von HJ zwischen Bleielektroden erhaltenen Fl. [S. 389] gibt, durch Umkristallisieren aus möglichst jodfreiem HJ. — Gelbe seidenglänzende lange Nadeln. — Gef. 21.1% Pb, 51.7 J (ber. 21.2, 52.1). ELBS u. NÜBLING (779).

β) *Mit dem Jodhydrat und Jod.* $2C_9H_7N.HJ,PbJ_2,J_2$. — Man benutzt zum Umkristallisieren nach β¹) stark jodhaltigen HJ und wäscht anhaftendes J durch Bzl. fort. — Braungrüne metallisch glänzende lange Nadeln. Ist nach der geringen Oxydationswrkg. und dem sonstigen Verhalten keine PbJ_4-Verb. — Gef. 16.7 % Pb, 21.2 wirksames J (ber. 16.9, 20.7). ELBS u. NÜBLING (779).

D². *Mit Aethylchinolinammoniumjodid.* $C_2H_5.C_9H_7N.J,PbJ_2$. — Wie A², b²). — Gelbes Pulver. Neigt zum Braunwerden. Schm. bei 190° zur klaren Fl. — Gef. 28.15 % Pb, 50.75 J (ber. 27.55, 51.07). DATTA u. SEN (753).

E. *Mit Thioharnstoff.* $PbJ_2,2CS.N_2H_4$. *Bzw.* $Pb(CS.N_2H_4)_2J_2$. Absättigen einer sd. Thioharnstofflsg. mit PbJ_2. — Tief gelbe Nadeln. ROSENHEIM u. MEYER.

	Berechnet	ROSENHEIM u. MEYER. Gefunden	
Pb	30.03	30.92	30.89
N	12.22	11.56	

VIIIe,2. Von PbJ_4. A. *Mit Pyridinjodhydrat* (?). — S. die PbJ_2-Verb. [S. 514]

B. *Mit Chinolinjodhydrat.* $2C_9H_7N.HJ,PbJ_4$. — Scheint dieselbe Verb. wie das isomere $2C_9H_7N.HJ,PbJ_2,J_2$ [s. oben] zu sein. ELBS u. NÜBLING. — Umsetzung der Cl-Verb. [S. 510] mit KJ, wie die Br-Verb. — Braunschwarzes an MnO_2 erinnerndes Pulver; wird beim Zerreiben im Mörser metallglänzend. W. zers. unter Ausscheidung von PbJ_2; sd. unter reichlicher Entw. von J-Dampf. Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate bilden einen PbO_2-haltigen Nd. A. und Ae. entziehen Jod. CLASSEN u. ZAHORSKI (107).

	Berechnet	CLASSEN u. ZAHORSKI. Gefunden	
Pb	16.79	16.63	
J	62.00	62.25	62.20

VIIIe,3. Von Bleijodid und -chlorid. *Mit Anilin* (?). — Erhitzt man ein Gemisch von $PbCl_2$ und PbJ_2 mit einer ungenügenden Menge Anilin, so scheiden sich aus dem Filtrat nur weiße Kristalle von $PbCl_2,2C_6H_5.NH_2$ ab, denen zuweilen gelbe von $PbJ_2,C_6H_5.NH_2$ beigemengt sind. MANDAL (705).

VIIIe,4. Von Bleijodid und -bromid. *Mit Anilin.* a) *Allgemeines.* — Vielleicht liegen isomorphe Mischungen vor. — Verbb. enthalten das für sich nicht bekannte $PbJ_2,2C_6H_5.NH_2$. — A. entzieht (im Gegensatz zu den einfachen Verbb.) nur so viel Anilin, daß 2 Mol. auf 3 Mol. $PbBr_2$ kommen (mithin diese Verb. [S. 511] gegen A. beständig wird), also die Verbb. $PbJ_2,[3PbBr_2,2C_6H_5.NH_2]$ und $PbJ_2,2[3PbBr_2,2C_6H_5.NH_2]$ zurückbleiben. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 705).

b) *Von $3PbBr_2,PbJ_2$.* b¹) *Mit 2 Mol. Anilin.* — Aus b²) durch A. — Gelb. — Gef. 47.37 % Pb, 10.81 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 47.49, 10.65). MANDAL (708).

b²) *Mit 8 Mol. Anilin.* — Aus sd. mit $PbBr_2$ und PbJ_2 gesättigtem Anilin. Scharfes Absaugen. Trocknen an der Luft bei 15°. — Aussehen sehr ähnlich c²). — Gef. 35.86 % Pb, 20.75 Br, 11.16 J, 32.23 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 35.92, 20.78, 11.00, 32.29). MANDAL (708).

c) *Von $6PbBr_2,PbJ_2$.* c¹) *Mit 4 Mol. Anilin.* — Aus c²) durch A. — Hellgelb. — Gef. 48.02 % Pb, 12.31 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 47.78, 12.26). MANDAL (708).

c[2]) *Mit 14 Mol. Anilin.* — Aus Anilin, das bei Wasserbadtemp. mit $PbBr_2$ und PbJ_2 gesättigt ist, in 24 Stdn. — Fast weiße, gelbstichige ziemlich kompakte Nadeln (zum Unterschiede von den feinen von $PbBr_2$, $2C_6H_5.NH_2$). — A. entfernt 10 Mol., Erhitzen auf 100° sämtliches Anilin. — Gef. 36.63% Pb, 24.42 Br, 6.20 J, 32.75 u. 32.73 $C_6H_5.NH_2$ (ber. 36.56, 24.18, 6.40, 32.86). Mandal (707).

VIII[f]. Von Bleirhodanid. A. *Mit Pyridin.* $Pb(SCN)_2,2C_5H_5N$. — Aus der h. gesättigten Lsg. von $Pb(SCN)_2$ in Pyridin. — Schwach gelblich glänzende rhombische Prismen. Luftbeständiger als die Ag- und Cu-Verb. W. zers. unter Abscheidung eines weißen basischen Salzes mit Entw. von Pyridin. — Gef. 42.80 und 43.27% Pb (ber. 43.01). H. Grossmann (*Ber.* **37**, (1904) 562).

B. *Mit Thioharnstoff.* $Pb(SCN)_2,4CS.N_2H_4$. *Bzw.* $Pb(CSN_2H_4)_4(SCN)_2$. — Aus der Lsg. von frisch gefälltem $Pb(SCN)_2$ in konz. Thioharnstofflsg. A. Claus (*Ann.* **179**, (1875) 135). Aus sd. abgesättigter. Stets verunreinigt durch Thioharnstoff. A. Rosenheim u. V. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 17). — Weiße Nadeln. Rosenheim u. Meyer. In Warzen vereinigt. Claus. Umkristallisieren aus W. und aus HSCN zers. unter Abscheidung von $Pb(SCN)_2$. Rosenheim u. Meyer. — Claus gab die Zus. mit 1 Mol. $CS.N_2H_4$ an.

		Claus.	Rosenheim u. Meyer.	
Pb	33.01	30.6	31.19	31.10
S	30.62	29.6		
C	11.49	12.0		
N	22.33		23.80	
H	2.55	2.9		
$Pb(SCN)_2,4CS.N_2H_4$	100.00			

Blei und Kalium.

I. Blei und Kalium allein und mit Sauerstoff. A. *Bleikalium.* a) *Darstellung.* — 1. Schm. Pb vereinigt sich mit K (1 T. : 4 T. Pb) leicht. Gay-Lussac u. Thénard. Man erhitzt das Gemenge unter Rühren; bei 36 bis 75 At.-% K sind 600° nötig und ist (im Gegensatz zu Pb-Na) ein vollständiges Mischen der beiden Schichten unmöglich. D. P. Smith (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 134). — 2. Man elektrolysiert geschm. KCl, in das die Kohlenanode taucht. über geschm. Pb, das die Kathode bildet und durch ein eingepreßtes Gas aufgerührt wird. J. Walter (*Z. Elektrochem.* **3**, (1897) 387). — 3. Bei kathodischer Zerstäubung von Pb [vgl. S. 57 und Nachtrag dazu] in KOH oder K_2CO_3 entsteht jedenfalls vorübergehend Pb-K. G. Bredig u. F. Haber (*Ber.* **31**, (1898) 2747); F. Haber (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1902) 190). — 4. Starkes Glühen von 100 T. PbO mit 100 T. Weinstein oder 60 T. verkohltem. Vauquelin (*Schw.* **21**, (1817) 222).

b) *Das System.* — Das Schmelzdiagramm ergibt die Verbb. Pb_4K (Schmp. 295°), Pb_2K (337°), eine unbekannte x mit etwa 36 At.-% K (376°) und PbK_2 (568°), die bei 376° eine polymorphe Umwandlung erfährt. Eutektikum [Pb_4K-Pb] bei 8 At.-% K und 275°, [PbK_2-K] bei 98 bis 100 At.-% K und 4 bis 6° unter dem Schmp. des K. — Der Schmp. des Pb (327°) sinkt bis 275° bei 8 At.-% K (1.5 Gew.-%) (B) und steigt dann bis 295° (C). Auf dem Ast BC scheiden sich unmittelbar aus der Schmelze Kristalle, wahrscheinlich Pb_4K aus, die sich ebenfalls bei 295° aus Pb_2K und Schmelze C bilden. Die Kurve steigt weiter bis 337° (D) und steiler bis 376° (E).

Auf DE krist. x, das bei 337° mit Schmelze D die Verb. Pb_2K bildet. Diese scheidet sich bei etwa 376° primär aus und reagiert auf die Schmelzen mit 28 (E) bis 66 At.-% K unter B. von x. Bei 568° bildet sich aus nicht näher bestimmbaren Schmelzen zwischen 36 und 75 At.-% K eine Verb., die wahrscheinlich PbK_2 ist. SMITH. — Potentialsprünge in der Kette Pb | 0.002 n. KCl in Pyridin | Pb_xK_{1-x} bei 33 und 80 At.-% Pb deuten auf die Verbb. PbK_2 und Pb_4K. R. KREMANN u. E. PRESSFREUND (*Z. Met.* **13**, (1921) 19).

c) *Verbindungen.* — Vgl. auch unter b). — α) Pb_4K (?). — Für die Formel spricht, daß nach Extrapolation die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation in den Schmelzen von 8 At.-% K ab bei 20.3 At.-% Null wird, und daß die Zeitdauer der Rk. bei 295° am höchsten bei etwa 20 At.-% K ist. Jedoch wurde die Legierung mit 20 At.-% K, die aus Pb_2K, Pb_4K und dem Eutektikum Pb_4K-Pb bestand, durch neunstündiges Erhitzen auf 290° nicht homogen, wenn auch Pb_2K sich verminderte. Die Formel ist demnach nicht vollständig sicher. SMITH (135).

β) Pb_2K. — Für die Formel spricht, daß die Zeitdauer der Rk. bei 337° am längsten bei etwa 33.3 At.-% K ist, und daß die beim Abkühlen erhaltene aus 3 Kristallarten bestehende gewöhnliche Legierung durch 13stündiges Erhitzen auf 300° fast völlig homogen wird. SMITH (136).

γ) PbK oder Pb_2K_2. — Aus Pb und überschüssigem $(KNH_3)_2$ wie Na_2Pb. Die Darst. ist einfacher, weil das sich gleichzeitig bildende KNH_2 in fl. NH_3 l. ist. — Gef. 84.19% Pb, 15.73 K, Summe 99.92 (ber. 84.11, 15.89). A. JOANNIS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 586; *Ann. Chim. Phys.* [8] 7, (1906) 82).

δ) PbK_2 (?). — Auf die Formel ist daraus zu schließen, daß eine längste Zeitdauer der Kristallisation jedenfalls zwischen 63 und 70 At.-% K liegt, und daß die höchste Temp., bei der die Schmelze starr wird, extrapoliert zwischen 66 und 67 At.-% K auftritt. — Die bei etwa 380° in den Schmelzen sich zeigende Umwandlung ist vielleicht δ) zuzuschreiben, weil die bei 380° gef. Wärmeerscheinungen bei etwa 60 At.-% K am stärksten zu werden scheinen und Legierungen mit 55 bis 66 At.-% K sich beim Abkühlen stark ausdehnen. SMITH (138).

d) *Verschiedene Legierungen.* — Die aus 4 T. Bleifeile und 1 T. K erschmolzene Legierung ist spröde, hat feinkörnigen Bruch, schm. leicht und braust stark mit W., noch stärker mit Säuren auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die nach (4) unter a) erhaltene ist grau, faserig, spröde, schmeckt alkal. und braust mit W. langsam, VAUQUELLIN, nicht, G. SERULLAS (*J. Phys. Chim.* **91**, (1820) 123, 170; *Ann. Chim. Phys.* **21**, (1822) 200), auf. — Für die Legierung mit 2 At.-% K spez. el. Widerstand bei 319° (beginnende Erstarrung) $\sigma \times 10^4 = 0.9360$, bei 350° 0.9576, 400° 0.9924, 450° 1.0272, 500° 1.0621, 550° 1.0970, 600° 1.1322. G. VON RAUSCHENPLAT (*Die el. Leitfähigk. der Metallleg. in fl. Zustande, Dissert., Aachen* **1912**; K. BORNEMANN u. G. v. RAUSCHENPLAT (*Metall.* **9**, (1912) 511). — W. entwickelt aus K-armen Legierungen einen ständigen ruhigen Strom von H; W. und KOH erzeugen aus K-reichen Wolken Bleistaub. HABER. — Pb mit 3% oder weniger K (oder Na) wird durch 2% oder weniger Hg geeigneter als Lagermetall. G. H. WORRALL für UNITED LEAD Co. (*Am. P.* 1360346, 11. 8. 1919).

B. *Kaliumplumbite.* K_2PbO_2 *oder* Pb(OH)(OK). — S. a. S. 193, 201 und die Na-Verbb.

a) *Feste Verbindungen.* — Eine Verb. von PbO mit K_2O konnte nicht dargestellt werden. E. ASTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1093). — Entsteht neben Plumbat [S. 520] beim Lösen von PbO in schm. KOH. MEUNIER. — Pb(OH)(OK) ist wahrscheinlich in der Lsg. von PbO in überschüssigem, aber nicht übermäßig konz. KOH. CARRARA u. VESPIGNANI (63). [S. a. unter b).]

b) *In Lösung.* — Vgl. a. unter Pb und Na. — 1. Wechselstromelektrolyse von KOH zwischen Bleielektroden, wobei sie stark zerfallen. F. Jirsa (*Z. physik. Chem.* 94, (1920) 1). — 2. PbO löst sich in h. wss. KOH zu einer gelben nicht kristallisierenden Fl. Aehnlich wirkt K_2CO_3. Karsten (*Schw. J.* 5, (1801) 535). — 3. Man löst PbO in schm. KOH, wie bei Darst. von $K_2PbO_3,3H_2O$, verd. mit etwas W. und filtriert durch Asbest. Seidel (I, 24). — 4. Frisch gefälltes $3PbO.H_2O$ gibt mit 8 n. bis 12 n. KOH leicht Lsgg. mit 0.1 bis 0.2 Mol. K_2PbO_2. G. Grube (Verss. von F. Fromm, G. Kröner, G. Motz und F. Pfunder) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 278). — 5. Bleiweiß gibt beim Kochen mit wss. KOH eine farblose Lsg. Klaproth (*Gehl.* 2, (1803) 501). — 6. Aus Pb_3O_4 durch KOH neben K_4PbO_4 [S. 522]. Milbauer.

Die nach (4) mit überschüssigem $3PbO,H_2O$ hergestellte Lsg. setzt nach einiger Zeit das Pb teilweise in gelbgrün glänzenden Kristallen von PbO ab. Grube (278). Aus der h. Lsg. nach (5) krist. beim Erkalten silberweiße kleine Schuppen, die am Licht grau anlaufen. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten eine bräunlichrote schuppige glänzende M., die sich in W. bis auf einige glänzende scharlachrote Schuppen wieder auflöst. Klaproth. — Mit steigender KOH-Konz. nimmt die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. ab, bleibt aber noch so groß, daß bei Ggw. von K_2PbO_3 [s. dieses] sich Pb_3O_4 ausscheiden kann. Grube (288). — Molarleitfähigkeit bei 25° von KOH im Vergleich zu den 0.5621 g PbO enthaltenden Lsgg.:

v	5	10	20	40	80	160	320	640	1280
KOH	217.71	221.48	225.30	229.38	231.18	232.73	232.5		
KOH + PbO	184.07	193.42	195.38	200.12	201.88	202.40	206.40	204.16	199.68

Aus dem Unterschiede von 30.72 bei v = 5 folgt, daß wahrscheinlich Pb(OH)(OK) in Lsg. ist. G. Carrara u. G. B. Vespignani (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 62). — Normalpotential des Pb gegen K_2PbO_2 in 8.42 n. KOH bei 18° $\varepsilon_h = -0.613$ Volt, in verdünnterer unedler. $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. (durch sekundäre Dissoziation) in der molaren Lsg. 2.05×10^{-17} g-Ionen in 1 l. Grube (282). — Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 0.116 Mol. K_2PbO_2 in 1 l 7.9 n. KOH bei 18° scheidet sich mit 0.6 Amp./qdm auf der Pt-Anode sofort PbO_2 ab (bei 0.08 Amp.-Stdn. Stromausbeute (Verhältnis der O-Entw. im Coulometer zu der an der Anode) 86.5%, bei 0.30 noch 80.8%). Es fällt bei weiterer Elektrolyse durch die Entw. von O ab und löst sich im KOH zu K_2PbO_3 (Stromausbeute bei 0.38 Amp.-Sdn. 53.0%, bei 0.75 nur noch 8.6%). Nach 0.75 Amp.-Stdn. sind in der Lsg. 75% des PbO_2 als K_2PbO_3, 25% ungel. im Elektrolyten. Die anodische Stromausbeute sinkt mit wachsender Stromdichte (bei 3 Amp. nach 0.08 Amp. Stdn. 60%, nach 0.38 nur noch 3%). Bei 1.2 Amp. bildet sich noch PbO_2, aber weniger, geht indessen im Verlauf der Elektrolyse bis auf Spuren in Lsg. Bei noch höhern Stromdichten entwickelt sich sofort Cl und entsteht auf der Anode nur ein schwacher gelblicher Anflug, der bald wieder verschwindet. Die Lsg. bleibt klar und die Anode blank. [S. a. Darst. von $K_2PbO_3.3H_2O$.] Wahrscheinlich ist der Anodenvorgang bei niedrigern Stromdichten $PbO_2'' + H_2O + 2\oplus \rightarrow H_2PbO_2 + O \rightarrow H_2O + PbO + O \rightarrow H_2O + PbO_2$ und erst bei wachsender Stromdichte in zunehmendem Maße auch $PbO_2'' + 2(OH)' + 2\oplus \rightarrow PbO_3 + H_2O$. Grube (278).

Einleiten von Luft in die alkal. Lsg., in die ein platiniertes Pt-Blech taucht, bildet nicht K_2PbO_3. Grube (284). Aus der Lsg. scheiden P und Zn, nicht Fe, Klaproth, Sn vollständig das Pb ab. Fischer (*Pogg.* 9, (1827) 263). C_2H_2 fällt nicht. P. Köthner (*Ueber Ru, Dissert., Halle* 1896, *Anhang*); H. Erdmann u. P. Köthner (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 53). Fällend wirken die alkal. Lsgg. von Cr_2O_3, Chancel (*Compt. rend.* 43, (1856) 927), SnO_2, SnO, Sb_2O_3 und As_2O_3. Streng (*Ann.* 129, (1864) 238).

C. *Kaliumplumbate.* a) $2K_2O,3PbO_2$ (?). — Man läßt die Lsg. des PbO in geschm. KOH — 1. lange an der Luft [s. a. Darst. (5) von b, β)], oder — 2. leitet auf sie O, nimmt die dunkeln Kristalle, die sich an der Zutrittsstelle des O abscheiden, löst das überschüssige KOH in möglichst wenig W., wäscht schnell mit k. W. und trocknet sofort zwischen Fließpapier sowie über H_2SO_4. — Schwarze Kristalle, nach LÜDECKE wie b, α). — Gef. nach (1) 20.9 % K_2O, 1.0 PbO, 78.0 PbO_2; nach (2) 20.5 K_2O, 2.6 PbO, 76.9 PbO_2 (ber. 20.8, 79.2). A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 68).

b) K_2O,PbO_2. *Kaliummetaplumbat.* K_2PbO_3. — S. a. bei der Na-Verb.

α) *Wasserfrei* [?]. — Existenz sehr zweifelhaft wegen der Zers. von β) beim Erhitzen. CLARK (1479). — Man arbeitet nach (2) unter a) und behandelt die hellern Kristalle aus der Mitte der Schmelze wie dort. — Hell tombackbraune Täfelchen, nach O. LÜDECKE hexagonal, sehr dünn, dichroitisch (beim Hindurchsehen parallel den Nebenachsen Basisfarbe braunrot, Achsenfarbe gelb), negativ doppelbrechend, fein gestreift. — Gef. 21.9 % K_2O, 9.3 PbO, 68.6 PbO_2; 9.3 PbO als 3.9 K_2O gerechnet: $K_2O : PbO_2 = 0.27 : 0.29$. GEUTHER (69).

β) *Mit 3 Mol. H_2O. Oder* [?] $K_2Pb(OH)_6$. — Ist als $K_2[Pb(OH)_6]$ aufzufassen, weil das H_2O nur unter Zers. zu entfernen ist, CLARK; weil die Verb. isomorph ist mit $K_2[Pt(OH)_6]$ und $K_2[Sn(OH)_6]$ und seine Lsg. mit K_2PbO_2 orangegelbes $Pb_2O_3,3H_2O$ gibt, das $Pb[Pb(OH)_6]$ ist. BELLUCCI u. PARRAVANO. Dagegen spricht der Vorgang bei der Entwässerung der Na-Verb. und die Tatsache, daß aus 3 n. bis 6 n. alkal. Plumbit-Plumbatlsgg. als Hauptprod. Pb_3O_4 fällt. GRUBE (287, 285).

1. Bei der Elektrolyse der Lsg. von $3PbO,H_2O$ in starker KOH (z. B. 0.12 Mol. K_2PbO_2 in 1 l 8 n. KOH) an Pt-Anode (5 × 5 cm) bei 18° mit mindestens 2 Amp./qdm fällt die Verb. fein kristallinisch aus dem Elektrolyten aus. [Reinigen und Trocknen wohl wie bei Darst. 1. der Na-Verb., die vollständiger von NaOH zu befreien ist.] Bei niedrigerer Stromdichte ist die anodische Stromausbeute (bei 2 Amp. im Anfang 65 %, nach 0.5 Amp.-Stdn. 37 %, nach 1 Amp.-Stde. 12 %) höher, stört aber die Ausscheidung von PbO_2. [Vgl. unter Verb. B.] Mit wachsender Alkalität des Elektrolyten nimmt die Stromausbeute stark ab, z. B. bei 12 Amp./qdm nach 0.5 Stdn. von 66 % bei 10.4 n. KOH auf 39 % bei 13.6 n. KOH, nach 1.5 Stdn. von 52 % auf 26 %. Bei 50° scheidet sich metallisch glänzendes dichtes blättriges PbO_2 ab, das sich unvollkommen im Elektrolyten löst. Das Verf. liefert, im Gegensatz zu den folgenden, unmittelbar die ziemlich reine Verb. in größeren Mengen. GRUBE (279, 274). Das Anodenpotential wird durch die Polarisation der O-Entw., nicht durch das Oxydationspotential Plumbit-Plumbat bestimmt. GRUBE (284). — 2. Man schm. im Ag-Tiegel PbO_2 mit überschüssigem KOH und löst in wenig W., E. FRÉMY (*J. Pharm. Chim.* [3] 3, (1843) 32; *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 490); schm. KOH mit sehr wenig W. (bei Abwesenheit von W. wird etwas O entwickelt und scheidet sich PbO aus, auch bei zu starkem Erhitzen) und trägt PbO_2 in kleinen Anteilen ein, löst die grüne Schmelze in wenig W. (durch viel wird aus der Verb. PbO_2 abgeschieden), verdunstet die konz. Lsg. über H_2SO_4, am besten in der Leere, und preßt die Kristalle zwischen Papier ab. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert., Breslau* 1878, 13 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 201). [S. a. bei K_3PbHFl_8, S. 580.] — 3. Man kocht im Ag-Tiegel PbO_2 mit sehr konz. KOH, nimmt in wenig W. auf und läßt langsam verdunsten. FRÉMY. — 4. Man fügt in einer Ag-Schale zu 100 g KOH 20 bis 30 g W., erhitzt mit einem einfachen Brenner, trägt, während sich das KOH löst, einen wss. Brei von PbO_2 unter ständigem Schütteln in kleinen Anteilen ein, bis sich nichts mehr löst, nimmt die Schmelze mit wenig W. auf, filtriert, impft mit kleinen Kristallen von $K_2[Sn(OH)_6]$ oder $K_2[Pt(OH)_6]$, läßt in der Leere über H_2SO_4 stehen, wäscht schnell mit abs. A., drückt zwischen Papier gut aus und bewahrt im Exsikkator über KOH auf. Schnell gute Ausbeute. Bei zu hoher Temp. oder falscher KOH-Konz. geht ein Teil des PbO_2 in PbO über, dessen Lsg. in KOH mit schon gebildetem $K_2[Pb(OH)_6]$ sich zu orangegelbem

unl. amorphem $Pb[Pb(OH)_6]$ umsetzt. Dieses bildet sich ausschließlich oder im Gemenge mit $K_2[Pb(OH)_6]$ bei Abweichung von der Vorschrift, weil bei der äußerst starken Konz. der KOH der Nd. $K_2[Pb(OH)_6]$ nicht unmitelbar entsteht. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] **14**, (1905) I. 378 [I]; *Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) II, 500 [II]; *Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 108 [III]). — 5. Entsteht auch beim Schm. von KOH mit PbO, das dabei durch den Luft-O in PbO_2 übergeht. FRÉMY. Man löst PbO (Massicot) in schm. KOH, hält an der Luft geschm., läßt erkalten und nimmt mit lauwarmem wss. KOH auf. [Welche Zus. die aus der klaren Lsg. kristallisierende Verb. hat, ist nicht angegeben.] Hat die Schmelze nicht lange genug an der Luft gestanden, so enthält die Lsg. in wss. KOH auch Plumbit und setzt dann bald Pb_3O_4 ab. Auch mit O behandeltes schm. KOH oxydiert das PbO sehr schnell. Die Rk. ist aber weniger kräftig und scheint sich allmählich zu erschöpfen. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1234, 1235).

Farblose durchsichtige Rhomboeder, FRÉMY; kleinere Kristalle wie sechsseitige Tafeln, bis 6 mm lange Kristalle, nach KLIEN quadratisch, wohl nicht isomorph mit $K_2[Sn(OH)_6]$. SEIDEL. Nach (4) farblose glänzende trigonale Täfelchen; $a:c = 1:1.9518$, $\alpha = 70° 10^1/_2'$; c{111} mit r{100} groß und s{110} kleiner; $(100):(0\bar{1}0) = *75° 19^3/_4'$, $(111):(100) = 66° 4^1/_2'$, $(100):(110) = 52° 20'$. Ziemlich deutlich spaltbar nach der Basis. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **41**, (1906) 55); auch bei BELLUCCI u. PARRAVANO (I, 457; II, 509; III, 104); O. LUEDECKE bei GEUTHER. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 289). Isomorph mit $K_2[Sn(OH)_6]$ und $K_2[Pt(OH)_6]$, weil bei den demselben System angehörenden Kristallen die Winkelwerte nahe beieinander liegen, die Spaltbarkeit in derselben Richtung liegt, der Sinn der Doppelbrechung derselbe ist, und weil die Kristalle der einen Verb. in den Lsgg. der andern wachsen und ihre Kristallisation bewirken. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 102); ZAMBONINI.

An der Luft zerfließlich, FRÉMY; sehr schnelle Verwitterung und Bräunung unter Abscheidung von PbO_2, SEIDEL; Zers. durch CO_2. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 109). Die aus der Mutterlauge genommenen Kristalle werden [beim Abpressen zwischen Papier, auch über H_2SO_4 und CaO, SEIDEL (I, 14)] schnell gelblich, dann langsam rötlich braun und undurchsichtig, schließlich völlig glanzlos, dunkel kastanienbraun und zerbrechlich. ZAMBONINI. Die verwitterten Kristalle regenerieren sich in der Mutterlauge. SEIDEL (I, 15). — Gibt beim Erhitzen H_2O und O ab, FRÉMY; das letzte Mol. H_2O erst beim Glühen unter O-Entw. SEIDEL. Unter 100° selbst bei Ueberschuß an KOH beständig; bei 150° färbt sich die der Luft ausgesetzte Fläche heller; bei höherer Temp. Zers., wohl in KOH, PbO, O und H_2O. G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1479). Verliert im indifferenten Gas bei 100° in langer Zeit nicht wesentlich an Gew., bei stärkerm Erhitzen H_2O unter Zerstörung des Mol., beim Glühen 2 Mol. H_2O und 1 At. O (gef. 13.65 und 14.26%, ber. 13.43) unter Hinterlassung eines Gemenges von PbO + 2KOH. Dieses Verhalten, das dem des $K_2[Sn(OH)_6]$ und $K_2[Pt(OH)_6]$ entspricht, ist ein Beweis für die Konstitution. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 110). [S. dagegen die Entwässerung des $Na_2PbO_3,3H_2O$ (S. 566) nach GRUBE.]

W. liefert eine braune, sich bald unter Abscheidung von PbO_2 zersetzende Lsg., FRÉMY; zers. sofort unter Abscheidung eines Teils der Bleisäure, SEIDEL, die sich dann wieder kolloid löst. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 109). Zur Hydrolyse sind 15 bis 20% W. nötig. CLARK (1480). Neutralisiert man die stark durch Eis gekühlte Lsg. mit gekühlter verd. Essigsäure, so entstehen Flocken, die heller als $Fe(OH)_3$ sind, allmählich braun werden und nach dem Filtrieren beim Trocknen mit der Zeit in das dunkel kastanienfarbige wasserfreie PbO_2 übergehen. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 114). — Verhältnismäßig wl. in KOH, nicht zu verd., SEIDEL (I, 14), ohne Zers. FRÉMY. Potential des Pb gegen die Lsg. in

8.42 n. KOH bei 18° $\varepsilon_h = -0.203$ Volt.; in verdünnterer unedler. Wesentlich stärker komplex als K_2PbO_2 ($Pb^{····}$-Konz. in 8.42 n. KOH 2.95×10^{-72}). GRUBE (289). Die Leitfähigkeit der Lsgg. und ihr Verseifungsvermögen für Essigester zeigen gegenüber diesen Eigenschaften von KOH nur in größern Konzz. Unterschiede, sodaß nur bei diesen in den Lsgg. eine gewisse Menge unzers. Salz enthalten ist. Der hydrolytische Zerfall in KOH und kolloide Plumbisäure tritt viel früher als bei $K_2Sn(OH)_6$ ein und wächst mit der Verd. Er ist in n./82.48 Lsg. schon vollständig. N. PARRAVANO u. G. CALCAGNI (*Gazz. chim. ital.* 37, (1907) II, 264). Aehnliche Ergebnisse liefert die Best. der Gefrierpunkterniedrigung. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 542; *Gazz. chim. ital.* 37, (1907) I, 171). [Ueber die Hydrolyse s. a. S. 227.] Die Lsgg. in starker KOH enthalten Ionen der Orthobleisäure $[PbO_4]''$ neben denen der Metableisäure $[PbO_3]''$ oder der Hexahydroxoplumbesäure $[Pb(OH)_6]''$. GRUBE (286). Ihre oxydierende Kraft entspricht nur etwa der des Sauerstoffs. GRUBE (283).

Pb red. in stark alkal. Lsg. zu K_2PbO_2. GRUBE (283). — Bildet mit allen in KOH l. Oxyden unl. Plumbate, FRÉMY [s. a. unter Pb und Zn]; namentlich mit $Pb^{··}$ die Verb. $Pb[Pb(OH)_6]$ [S. 212]. Beweis für die Konstitution. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 112). Kochen der alkal. Lsg. scheidet zuweilen (nach dem Verdünnen) einen Teil des PbO_2 ab. Kochen mit in KOH ll. Oxyden (PbO, ZnO, Al_2O_3) läßt Bleisäure fallen, während die Oxyde in Lsg. gehen. Kochen mit in KOH unl. Oxyden (CaO, BaO, MgO) liefert unl. wasserhaltige Plumbate als gleichförmige Pulver, bei einigem Ueberschuß der Oxyde quantitativ. SEIDEL. Vermischen mit K_2PbO_2 in KOH-Lsg. gibt sofort ein gelbbraunes Hydrat des Pb_3O_4, FRÉMY; in nicht sehr verd. Lsgg. nach Trübung in mehreren Stunden orangefarbiges $Pb_2O_3,3H_2O$, SEIDEL (19); BELLUCCI u. PARRAVANO. [Vgl. S. 212 und Nachtrag.] Ueberwiegt das Plumbit über das Plumbat ($PbO_2'' : PbO_3'' = 2:1$), so scheidet sich aus Lsgg. in 12.5 n. bis 6.9 n. KOH (aus 8.5 n. in 3 bis 4 Stdn.) reines krist. Pb_3O_4, aus solchen in 4.9 n. bis 2.3 n. (bei 2.5 n. sofort in großen Mengen voluminös) reines orangerotes krist. $Pb_2O_3,3H_2O$ ab, aus denen von dazwischen liegender Konz. Mischungen der beiden Verbb., aus schwächer als 2.3 n. alkal. Gemenge von $Pb_2O_3,3H_2O$ mit PbO oder $Pb(OH)_2$. GRUBE (285). Erhöht man in Lsgg., die mit ausgefallenem $Pb_2O_3,3H_2O$ in Berührung sind, die Alkalität, so sinkt die Konz. an $[PbO_3]''$, während die an $[PbO_4]''$ und an $[Pb]^{··}$ (durch Lösen von $Pb_2O_3,3H_2O$) steigt, bis das Löslichkeitsprod. von Pb_3O_4 überschritten ist, und dieses sich ausscheidet. Die zum Ausfallen von K_2PbO_4 nötige KOH-Konz. ist bei 13 n. KOH noch nicht erreicht. [S. a. bei Na_3PbO_4, S. 567.] GRUBE (288). — A. zers. wie Wasser. SEIDEL (I, 17).

			GRUBE.	FRÉMY.
K_2O	94	24.30	25.59	24.9
PbO_2	239	61.76	60.87	60.7
$3H_2O$	54	13.94		
$K_2O,PbO_2,3H_2O$	387	100.00		

	Berechnet	FRÉMY.	BELLUCCI u. PARRAVANO. Gefunden	
K	20.22	20.67	20.80	20.68
Pb	53.43	52.57	52.91	53.15
H_2O	13.96	14.40		

Die Verb. war sorgfältig mit abs. A. gereinigt. GRUBE (280). — Gef. in abgepreßten (Mutterlauge anhaftend und eingeschlossen enthaltenden) Kristallen 24.54 % K_2O, 60.66 PbO_2 (ber. 24.33, 61.72). SEIDEL (I, 16).

c) $2K_2O,PbO_2$. *Kaliumorthoplumbat.* K_4PbO_4; $Pb(OK)_4$. — 1. Aehnlich Darst. (3) von b, β). Man trägt in konz. KOH, die in einer Ag- oder Pt-Schale erhitzt ist (die Ag-Schale wird bei längerm Erhitzen von KOH + PbO_2 stark angegriffen unter B. schwarzer Flecken von wahrscheinlich Ag_2O_2), PbO_2 ein so lange es sich löst, läßt die Lsg. in einer andern Schale einige Tage über H_2SO_4 stehen,

gießt die Mutterlauge ab, sättigt sie h. wieder mit PbO_2 usf. Die Kristallmasse wird auf Thon abgepreßt. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 566). [S. a. S. 220.] [Vgl. GRUBE unter b, β) beim Verhalten stark alkal. Plumbit-Plumbat-Lsgg.] — 2. Verreiben von PbO_2 oder Pb_3O_4 mit k. gesättigter KOH. Aus Pb_3O_4 entsteht daneben K_2PbO_2. [S. a. S. 206, 209.] MILBAUER (587).

d) *Von nicht angegebener Art.* — Kaliumplumbat kann durch Wechselstromelektrolyse von Kaliumplumbit mit andern wie Bleielektroden entstehen. Die Natur der Elektroden und unbekannte Umstände spielen eine Rolle. JIRSA.

II. Blei, Kalium und Stickstoff. A. *Allein und mit Wasserstoff.* a) KPbN. *Kaliumbleiamid.* — *Oder* [s. b[1])] $KPbN_2H_3$ *Kaliumbleiamid* (?). — Mischt man die durch etwas NH_4-Salz klar gemachte milchige Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in fl. NH_3 mit KNH_2, so entsteht ein weißer Nd. von $Pb_2N(NO),nNH_3$ (?) [s. Nachtrag zu S. 275], der bei weiterm Zusatz von KNH_2 unter Vermehrung der Menge durch dunklere Tönungen gelb und orangerot, flockig und voluminös, nach einiger Zeit dunkler und dicht pulvrig wird [unreines PbNH]. Er löst sich in überschüssigem KNH_2, wahrscheinlich unter B. von KPbN oder $KNH.H_2NPb$. — Sll. in NH_3; daher schwierig rein abscheidbar. Ziemlich rein: farblose verwitternde Kristalle, die mit verd. Essigsäure heftig explodieren. — Gef. in einem unreinen Prod. K : Pb : N = etwa 1 : 1 : 2. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 26 [I]; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820 [II]). — Auch aus PbJ_2 über $Pb_2N_2H_3J$ [S. 399] und PNH darstellbar. FRANKLIN (I, 27, 29).

b) KPbN,xNH$_3$. *Oder* HK(NH)Pb(NH), *Kaliumammonoplumbit, allein und mit Ammoniak.*

b[1]) KPbN,NH$_3$. *Oder* HK(NH)Pb(NH) *oder* KNH-Pb-NH_2 *oder* KNH_2, PbNH. — Aus b[3]) bei 80° bis 100° (vereinzelt bis 140°) in der Leere. — Tief schokoladenbraunes Pulver. Spuren Luft entfärben. Explodiert heftig zuweilen schon an der Luft, immer beim Vers., NH_3 bei 140° bis 145° auszutreiben, sowie mit W. oder verd. Säuren. L. in letztern (z. B. verd. Essigsäure) ohne Explosion, wenn es durch deren Dämpfe zunächst langsam (in mehreren Stunden) hydrolysiert wird. W.-Dampf hydrolysiert vollständig. E. C. FRANKLIN (*J. Phys. Chem.* 15, (1911) 514, 516, 517, 519 [III]).

				FRANKLIN.			
K	14.1	14.2	14.2	15.5	14.9	14.4	14.3
Pb	74.7	72.5	73.6	74.1	72.6	73.9	74.4
N	10.1	11.5	10.5	10.2	10.5	10.5	10.3
H	1.1						
$KPbN_2H_3$	100.0						

b[2]) KPbN,2NH$_3$. *Oder* HK(NH)Pb(NH$_2$)$_2$. — Aus b[3]) bei 20° in der Leere. Entsteht allmählich schon bei —40° unter hinreichend niedrigem Druck. — Gef. 13.8% K, 68.8 Pb, 15.0 N (ber. 13.3, 70.4, 14.3). Gef. Kristall-NH_3 5.6, 6.5, 6.0, 5.8, 6.0% (ber. für 1 Mol. 6.13). FRANKLIN (III, 517).

b[3]) KPbN,2$^1/_2$NH$_3$. *Oder* HK(NH)Pb(NH$_2$)$_2$,NH$_3$. — Aus der Lsg. von PbNH in amkal. KNH_2. Man löst in dem einen Schenkel eines geschlossenen Λ-Rohrs trocknes PbJ_2 in fl. NH_3, erzeugt in dem andern KNH_2 (unter Vermittlung von etwas Pt-Schwarz), läßt die erste Lsg. schnell in die zweite fließen, bis sich ein bleibender Nd. von PbNH [S. 239 und Nachtrag] zu bilden beginnt, dann unter gutem Durchschütteln und unter Vermeidung eines Ueberschusses von PbJ_2 langsamer, so lange noch PbNH entsteht, wäscht (z. B. 10 mal) dieses durch die PbJ_2-Lsg. frei von KJ, taucht den

Schenkel, der das gut mit fl. NH_3 bedeckte PbNH enthält, in fl. NH_3 in einem Davargefäß, leitet langsam NH_3 in das Schenkelrohr, öffnet den Schenkel mit KJ und PbJ_2, entfernt diese durch Lösen in fl. NH_3, das sich in einem Davarzylinder befindet, bringt K hinein, schm. den Schenkel wieder zu, läßt, sobald sich KNH_2 gebildet hat, seine Lsg. vorsichtig auf das PbNH fließen, bis sich dieses gel. hat, entfernt das überschüssige KNH_2 durch starkes Verkürzen des Schenkels, in dem es sich befindet, wobei das ganze Rohr in fl. NH_3 getaucht und durch den Hahn und ein an diesen gesetztes Dreiwegrohr NH_3 geleitet wird, schm. den verkürzten Schenkel (B) zu und reinigt die Verb. im längern Schenkel (A) von Pt-Schwarz, KNH_2 und KJ. Zu dem Zweck läßt man das Rohr mit geschlossenem Hahn bei gewöhnlicher Temp. stehen, dekantiert die klare Lsg. aus A in B, kühlt A etwas mehr als B ab, sodaß NH_3 aus B nach A dest., zieht, wenn sich in B eine befriedigende Menge von Kristallen abgeschieden hat, die Mutterlauge von ihnen nach A ab, was durch Bestreichen des Rohrs mit einem in fl. NH_3 getauchten Wattebäuschchen erleichtert werden kann, läßt so viel NH_3 nach B zurückdest., daß sich die Kristalle wieder lösen, dest. wieder NH_3 aus B ab usf. (z. B. 7mal), trocknet in der Leere bei etwa -40^0 (oder -80^0) und schm. B unter Durchströmen von NH_3 in fl. NH_3 ab. — Farblose durchsichtige große gut ausgebildete Kristalle. Zerfällt leicht zu b^2) unter vermindertem NH_3-Druck. Ll. in fl. NH_3 bei -40^0, sll. bei gewöhnlicher Temp.; bildet leicht übersättigte Lsgg. Explosionsfähig wie b^1). — Gef. 9.1, 10.1, 9.1, 9.3 % Kristall-NH_3 (ber. für 1.5 Mol. 9.20). FRANKLIN (III, 510, 518, 519).

B. *Kaliumbleinitrite.* B^1. *Basisch.* $KNO_2,PbO,2Pb(NO_2)_2$ (?). — 1. Ist vielleicht der schwache Nd., der sich bei der Darst. von B^2, a) neben dieser Verb. bildet. — 2. Aus der mit $Pb(OH)_2$ behandelten Lsg. von B^2, a). — Nach (2) Kristalle. — Gef. nach (2) K : Pb = 0.91 : 3, Pb : NO_2' = 3 : 5.09. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 182 [II]).

B^2. *Normal.* — Mit KNO_2 und Essigsäure versetzte Bleilsgg. färben sich ohne Nd. gelb. A. STROMEYER (*Ann.* **96**, (1855) 218). — Weniger beständig als andere Doppelnitrite. CHILESOTTI (183).

a) $K_3Pb_2(NO_2)_7$ *mit* 0 bis 1.5 Mol. H_2O. — 1. Man verdunstet die gemischten Lsgg. von KNO_2 und $Pb(NO_2)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und krist. die Nadeln aus h. W. um. N. W. FISCHER (*Pogg.* **74**, (1848) 115); W. HAMPE (*Ann.* **125**, (1863) 334). — 2. Man mischt h. konz. Lsgg. von 2 Mol. KNO_2 und 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ und wäscht mit verd. A. und leicht mit Essigsäure angesäuertem W.; — 3. verwendet stark wechselnde Verhältnisse und krist. aus überschüssigem KNO_2 um; — 4. krist. den Nd. nach (2) aus W. um; — 5. verfährt ähnlich; — 6. behandelt die Lsg. nach (3) mit k. A., erwärmt auf 40^0 bis 50^0, bis sich der Nd. gel. hat, und läßt abkühlen; — 7. krist. aus überschüssigem KNO_2 um. CHILESOTTI (II, 181). — Die Verb. mit 1 Mol. H_2O scheidet sich leicht aus der nicht übermäßig konz. h. Lsg. von 7 Mol. KNO_2 und 2 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ab und läßt sich durch Umkrist. aus W. reinigen. CHILESOTTI (II, 289). — Nach (1) orangegelbe sechsseitige monokline Prismen. FISCHER. Nach (2) Gruppen kräftig gelb gefärbter Nadeln; (3) vereinzelte; (6) Nadeln; (7) gelbe glänzende prismatische Kristalle. CHILESOTTI (II, 181). Luftbeständig. Ll. in W. und in A., selbst abs. HAMPE. Nach (3) l. in W. mit geringem Rückstand. CHILESOTTI (II, 181).

	Berechnet von CHILESOTTI für das Salz mit 0 Mol. H_2O	1 Mol. H_2O	1.5 Mol. H_2O
K	13.76	13.48	13.34
Pb	48.48	47.48	46.99
NO_2	37.76	36.98	36.60
H_2O		2.06	3.07
$K_3Pb_2(NO_2)_7,xH_2O$	100.00	100.00	100.00

	HAMPE. nach (1) [umgerechnet]	CHILESOTTI. (2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
K	13.42	12.99		14.43?	13.71	13.45	13.83
Pb	46.87	47.11	47.11	47.96	48.49	48.52	48.98
NO_2			36.47	37.22	36.97	36.80	36.07
H_2O	3.20						

Gef. nach (1) 16.16% K_2O, 50.49 PbO, 17.35 NO_2 an Pb gebunden, 3.20 H_2O (ber. 16.05, 50.68, 17.26, 3.07). HAMPE. — In (2) bis (7) stets überschüssiges PbO und NO_2'. K : Pb bei (2) 1.46, (4) 1.59, (5) 1.49, (6) 1.47, (7) 1.44 : 1; Pb : NO_2' bei (3) 1 : 3.48, (4) 3.49, (5) 3.42, (6) 3.41, (7) 3.31. CHILESOTTI (II, 181).

b) $K_2Pb(NO_2)_4,H_2O$. — 1. Aus der gelben gemischten Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit überschüssigem KNO_2 beim Verdunsten. J. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1860, Nr. 11). — 2. Aus $Pb(NO_3)_2$ und einem bedeutenden Ueberschuß von KNO_2. Sonst entsteht C, b). LANG. — 3. Aus 50 g a) und 20 g KNO_2 entstehen Gemenge von b) und a). CHILESOTTI (II, 183). — Orangegelbe rhombische Prismen. Ll. in W.; unl. in A. Die wss. Lsg. erfährt beim Verdunsten sehr geringe Zers. unter Abscheidung von etwa 0.5% basischem Bleinitrat. Sie reagiert neutral; wird durch NH_3 und K_2CO_3 weiß gefällt. LANG.

			LANG. nach (1)
K_2O	94	19.33	18.95
PbO	223	45.79	45.40
$2N_2O_3$	152	31.19	30.67
H_2O	18	3.69	3.76
$K_2O,PbO,2N_2O_3,H_2O$	487	100.00	98.78

C. *Kaliumbleinitritnitrate.* a) *Allgemeines.* — Aus Bleisalz- und KNO_2-Lsgg. entstehen gelb bis orange gefärbte komplexe Verbb. mit K (3 At.), Pb (2 At.), NO_2, H_2O und einem oder mehreren Aeq. des Anions des Bleisalzes. A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 97). [Als Bleisalze wurden $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ benutzt.]

b) $K_6Pb_3(NO_2)_8(NO_3)_4,3H_2O$. — Aus $Pb(NO_3)_2$ und nicht stark überschüssigem KNO_2. [S. dagegen B, b).] [Mit weniger KNO_2 entstehen (in der Siedhitze) K-freie Verbb. (S. 262 ff.), PETERS: dünne Blätter eines schwächer gelben und weit weniger l. Salzes. LANG.] — Orangegelbe feine lange strahlig vereinigte Prismen; bei sehr langsamem Verdunsten deutlichere ähnlich gruppierte Kristalle. Weit schwieriger l. als $K_2Pb(NO_2)_4,H_2O$. Die Lsg. liefert nach Zusatz von K_2CO_3 beim Verdunsten KNO_3; nach Zusatz von überschüssigem KNO_2 neben KNO_3 die Verb. $K_2Pb(NO_2)_4,H_2O$. LANG.

			LANG.
$3K_2O$	282	18.52	18.66
3PbO	669	43.86	43.65
$4N_2O_3$	304	19.92	20.18
$2N_2O_5$	216	14.16	
$3H_2O$	54	3.54	3.50
$3K_2O,3PbO,4N_2O_3,2N_2O_5,3H_2O$	1525	100.00	

c) $K_3Pb(NO_2)_3(NO_3),H_2O$ [?]. — Eine Verb. von annähernd dieser Zus. entsteht nach der Vorschrift von HAYES unter d). MELDRUM.

d) $2KNO_3,Pb(NO_2)_2,H_2O$. — Man leitet NO und Luft in mit KOH übersättigte $Pb(NO_3)_2$-Lsg., verdunstet und krist. um. Gleichzeitig entsteht KNO_3 und bei Ueberschuß des Gasgemenges auch $Pb(NO_3)_2$. [S. MELDRUM unter c).] — Gelbe breite Prismen. Bei 100° wasserfrei, wenig darüber zers. Die Lsg. läßt sich unverändert kochen; gibt mit Säuren rote Dämpfe, mit $CoSO_4$ neben $PbSO_4$ gelbes $K_3Co(NO_2)_6$. S. D. HAYES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, (1861) 226; *Chem. Soc. Quart. J.* **13**, (1861) 337).

			HAYES.
K_2O	94	18.10	17.99
PbO	223	42.98	42.98
4N	56	10.78	10.49
8O	128	24.67	
H_2O	18	3.47	3.55
$K_2O,PbO,1^1/_2N_2O_3,^1/_2N_2O_5,H_2O$	519	100.00	

D. *Kaliumbleinitrate.* — Bestimmte Verbb. sind nicht dargestellt. — *In Lösung.* Die Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in W. wird [vgl. S. 255] durch KNO_3 etwa verdoppelt (von 53.3 g in 100 g W. bei 21.2° auf 119.6). Dasselbe gilt von der Löslichkeit des KNO_3 durch $Pb(NO_3)_2$ (von 32.6 auf 67.1). FR. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, (1873) 456). Dies ist zu bestätigen. Bei 21.2° steigt die Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ ($^1/_2$ Mol.) durch KNO_3 (1 Mol.) von 53.3 auf 119.6 g in 100 g W. oder von 3.22 Mol. in 1 l W. auf 7.23, die des KNO_3 von 32.6 auf 67.1 bzw. von 3.23 auf 6.32. W. W. J. NICOL (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 550). Erhöhung der Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ durch KNO_3 bei 20° von 3.37 auf 5.76 Aeq., der des KNO_3 von 3.08 auf 6.04. Verringerung der Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ durch $NaNO_3$ von 3.37 auf 2.32. Daß diese Tatsache durch die teilweise [ausgedehnte, im Gegensatz zu $NaNO_3$-$Pb(NO_3)_2$, CUMMING] B. von Kaliumbleinitrat zu deuten ist, ergibt die Lage des Gefrierpunktes. So gefriert z. B. eine Lsg., die 19 Mol. $NaNO_3$ in 1 l enthält, bei —2.570°, nach Zusatz von $^1/_2$ g-Mol $Pb(NO_3)_2$ bei 3.105°, während, wenn keine komplexe Verb. entstehen würde, der Gefrierpunkt —4.070° sein müßte, da derjenige der $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bei 1.500° liegt. M. LE BLANC u. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 387). Die Ausnahme vom Nernst'schen Löslichkeitsgesetz ist nicht durch B. von Doppelmol. zu erklären. Sie beweist nur die Unzulässigkeit des Gesetzes. A. FOCK (*Z. Kryst.* **28**, 337; *J. B.* **1897**, 187). Die Beeinflussungen der Löslichkeit zwischen $Pb(NO_3)_2$ und KNO_3 und die Potentiale der gemischten Lsgg. gegen Pb lassen sich durch die Annahme des Komplexions $[KPbNO_3]^{\cdot\cdot}$ erklären. Konstante $[Pb^{\cdot\cdot}][K^{\cdot}][NO_3']:[(KPbNO_3)^{\cdot\cdot}] = 0.036$. W. K. LEWIS (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* **1908**, 36, 53). Potential (gegen die n.-Elektrode) von Pb gegen KNO_3 enthaltende $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. bei 25° nach LEWIS (23):

KNO_3	1.0	1.0	1.0	1.0	0.4	0.4	0.5	3.2	0.2	0.1	0	0	0	0	0
$Pb(NO_3)_2$	0.01	0.05	0.20	0.40	0.20	0.40	0.05	0.40	0.40	0.01	1.0	0.4	0.25	0.05	0.01
Volt	0.567	0.492	0.472	0.464	0.460	0.454	0.480	0.483	0.449	0.481	0.439	0.443	0.445	0.455	0.469

Das Potential des Pb ist gegen 0.1 n. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit Zusätzen von KNO_3 gegen die n. HgCl-Elektrode:

KNO_3 g-Mol./l	EMK a unter Zwischenschaltung konz. $(NO_4)NO_3$-Lsg.	EMK b direkt	$Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. aus a
0	—0.449	—0.455	0.10
0.10	0.454	0.460	0.078
0.50	0.465	0.469	0.030
1.00	0.478	0.480	0.0105
2.00	0.490	0.490	0.0042
3.00	0.499	0.498	0.0021

Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in 2 n. KNO_3 660 g/l oder 2 g-Mol./l. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 208). Die komplexen Jonen, deren Menge mit der des KNO_3 wächst, sind im wesentlichen Anionen. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstit. von Salzlsgg., Dissert., Breslau* 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 80).

III. Blei, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumbleisulfate.* A[1]. *Pb^{II}-Verbindungen.* a) *Das System.* — Die Schmelzen K_2SO_4-$PbSO_4$ bilden Mischkristalle ohne Maximum und die Verb. $K_2Pb(SO_4)_2$. Im übrigen hat das System große Aehnlichkeit mit K_2SO_4-$BaSO_4$. G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 284). — Die gemischten Schmelzen bilden eine homogene Phase. Der Punkt der beginnenden Erstarrung sinkt vom α-K_2SO_4 (1071°) durch Zusatz von $PbSO_4$ zunächst langsamer, dann schneller (1044° bei 10 Mol.-% $PbSO_4$, 1005° bei 20, 946° bei 30, 851° bei 40) unter Ausscheidung von Mischkristallen (III). Bei Schmelzen mit 30 und 40 Mol.-% $PbSO_4$ tritt eutektische Krist. ein (um 12° zu tief wegen Verzögerung der B. von $K_2SO_4,2PbSO_4$). Der tiefste Punkt der Kurve entpricht bei 45 Mol.-% $PbSO_4$ und 792° dem Eutektikum: gesättigter Mischkristall III mit etwa 27 Mol.-% $PbSO_4$: *Verb. $K_2SO_4,2PbSO_4$.* Nun steigt die Kurve bis 948° und 68 Mol.-% $PbSO_4$ (842° bei 50, 916° bei 60, 935° bei 70). Bei diesen Tempp. scheidet sich primär α-$K_2SO_4,2PbSO_4$ ab. Die Verb. ist unterhalb der eutektischen Graden (zwischen 27 und 68 Mol.-% $PbSO_4$ bei 792°) mit den gesättigten Mischkristallen im Gleichgew. Die primäre Abscheidung der Verb. und ihr Gleichgew. mit den Schmelzen unterhalb der Kurve bleibt bei deren Abfall (849° bei 80 Mol.-% $PbSO_4$) bis 837° und 81 Mol.-% $PbSO_4$. Dieser Punkt entspricht einem zweiten Eutektikum. Im nun wieder aufsteigenden Kurvenast (975° bei 90 Mol.-% $PbSO_4$, 1080° bei 100) tritt bei 852° Umwandlung von α- in β-$PbSO_4$ (Anglesit) ein. Die Kristallisationstemp. des α-$PbSO_4$ beträgt 973° bis 975°, woraus durch Extrapolation die des $PbSO_4$ zu 1070° bis 1080° folgt. Die Mischkristalle III, die unterhalb der Kurve zwischen 1071° und 792° (0 bis 27 Mol.-% $PbSO_4$) allein bestandfähig sind, entmischen sich bei tieferen Tempp., sodaß der gesättigte Mischkristall bei 619° nur etwa 24 Mol.-% $PbSO_4$ (3 weniger als vorher) aufweist. Bei dieser Temp. setzen sich entlang der zwischen 24 und 68 Mol.-% $PbSO_4$ verlaufenden Graden unter starker Wärmetönung (höchste Unterkühlungen noch nicht 20°) die gesättigten Mischkristalle III mit α-K_2SO_4, $PbSO_4$ zu der *Verb. $K_2SO_4,PbSO_4$* um. Mit weiter sinkender Temp. entmischen sich die α-K_2SO_4-Mischkristalle weiter und treten mit β-K_2SO_4 ins Gleichgew., das sich bei 588° bildet. Diese Temp. sinkt durch $PbSO_4$ bis zu 10 Mol.-% auf 538°. Der hier auftretende Mischkristall spaltet sich beim Abkühlen in β-K_2SO_4 und $K_2SO_4,PbSO_4$. Wenig höher als diese Gerade liegt, bei 544°, die zwischen 50 und 100 Mol.-% $PbSO_4$ verlaufende, entlang derer sich $K_2SO_4,2PbSO_4$ in eine zweite Modifikation unter besonders großer Wärmetönung (Unterkühlung bis 10°) umwandelt. — Entsprechend zeigen u. Mk. Dünnschliffe mit 10 Mol.-% $PbSO_4$ trübe Polyeder (entmischte Mischkristalle) mit skelettartigen Gebilden von $K_2SO_4,PbSO_4$ im Innern. Außer hier findet sich die Verb. bei 20 und 30 Mol.-% $PbSO_4$ in klaren Zonen um die Polyeder, die bedeutend schwächere Brechung und Doppelbrechung als die Kristalle der Verb. haben. In Dünnschliffen mit 40 Mol.-% $PbSO_4$ liegt die Verb. $K_2SO_4,PbSO_4$ nicht nur in den hellen Zonen um die skelettartig ausgeschiedenen Mischkristalle, sondern auch regellos zwischen diesen. Die eutektische Grundmasse scheint fast restlos in die Verb. umgewandelt zu sein. In Dünnschliffen mit 50 Mol.-% $PbSO_4$

und mehr treten in steigender Menge braune fast undurchsichtige tropfenartig ausgebildete und skelettartig angeordnete Kristalle der Verb. K_2SO_4, $2PbSO_4$ auf. Sie sind von immer schmaler werdenden Zonen der etwas stärker brechenden Verb. K_2SO_4,$PbSO_4$ umzogen, die anfangs auch in der Grundmasse enthalten ist. W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 294, 302).

b) $K_2Pb_2(SO_4)_3$. — Für das Entstehen aus dem Schmelzfluß [vgl. unter a)] spricht außer dem Mikrogefüge folgendes: Der der Zus. entsprechende Punkt der beginnenden Erstarrung bei 948° liegt höher als die benachbarten Punkte. Die eutektischen Haltezeiten werden bei der Zus. der Verb. Null; d. h. bei der betreffenden Temp. ist die Verb. einerseits mit dem gesättigten Mischkristall III, andrerseits mit β-$PbSO_4$ neben der Schmelze im Gleichgew. Die eutektischen Graden liegen um 44° auseinander. Bei der B. der Verb. b) werden die Haltezeiten bei der Zus. von b) gleich Null. Die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 60 bis 90 Mol.-% $PbSO_4$ haben zwischen 536° und 544° Haltezeiten, die gegen 66 2/3 Mol.-% $PbSO_4$ hin wachsen und sich nur als Umwandlung der Verb. deuten lassen. GRAHMANN (300).

c) $K_2Pb(SO_4)_2$. α) *Natürlich.* — Der *Palmierit* enthällt auch etwas Na_2SO_4. [Näheres unter Pb, Na und K.]

β) *Aus dem Schmelzfluß.* — [S. a. unter a).] — Aus den einen großen Ueberschuß von K_2SO_4 enthaltenden Schmelzen. LACROIX. — Bildet sich aus Schmelzen im festen Zustande. Die Abkühlungskurven der Schmelzen von K_2SO_4 mit 30 bis 60 Mol.-% $PbSO_4$ zeigen zwischen 603° und 619° Haltezeiten, die gegen 50% hin am größten werden und von der B. der Verb. herrühren müssen, da entsprechende Punkte sich im Teildiagramm $K_2Pb_2(SO_4)_3$-$PbSO_4$ nicht zeigen. Bestätigt wird die Annahme durch das Auftreten des Knicks bei 619° und 24 Mol.-% $PbSO_4$ in der Entmischungskurve der Mischkristalle III und durch das Verhältnis der Haltezeiten bei Umwandlung von K_2SO_4 und von c), aus dem folgt, daß bei der Zus. der Verb. b) die Haltezeit Null ist. Auch optisch ist die Verb. scharf gekennzeichnet. GRAHMANN (301). — Hexagonale Blätter, viel größer als die natürlichen, mit denselben Eigenschaften. LACROIX (236). Optisch zweiachsig, stark doppelbrechend. GRAHMANN (307).

γ) *Aus Lösungen.* — S. a. S. 305. — Die Beständigkeitskurve der Verb. und langes Kochen (42 Stdn.) von K_2SO_4 mit überschüssigem $PbSO_4$ (10:30 g auf 100 W. zeigen, daß keine andere Verb. besteht. BARRE (191). — 1. Kochen von gefälltem $PbSO_4$ mit K_2SO_4-Lsg. und Filtrieren. Entsteht auch (langsamer) in der Kälte, ebenso (neben K_2SO_4 und $PbCl_2$ usw.) beim Behandeln von überschüssigem $PbSO_4$ mit den Lsgg. von KCl, KBr oder KJ. [S. bei $PbSO_4$.] A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 215). Man läßt unter häufigem Rühren 7 g K_2SO_4 und 10 g $PbSO_4$ mit 100 ccm W. mehrere Tage stehen, bis sich u. Mk. kein $PbSO_4$ mehr zeigt, filtriert schnell und drückt unter der Presse stark zwischen doppelten Lagen Fließpapier. M. BARRE (*Compt. rend.* 149, (1909) 294 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [8] 24, (1911) 190 [II]). Bildungswärme ±0.018 WE. für fl. und festes W. BARRE (II, 201). Beim Uebergießen von $PbSO_4$ mit konz. K_2SO_4-Lsg. steigt die Temp. um mehrere Grade. J. N. BRØNSTED (*Z. physik. Chem.* 77, (1911) 315). — 2. Aus $PbSO_4$ und wss. KCl, $KClO_3$, KBr, KJ und KCN neben den entsprechenden einfachen Pb-Verbb. DITTE. [Näheres S. 302, 303, 305.] — 3. Man behandelt 20 ccm gesättigte K_2SO_4-Lsg. bei 75° mit 10 ccm 10%ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., die langsam zugesetzt sind, 5 Min., spült mit gesättigter K_2SO_4-Lsg. in einen Goochtiegel und wäscht zweimal mit W. Bei häufigerem Waschen wird die Ausbeute kleiner. Längeres Arbeiten bei 75° oder Kochen ändert sie nicht wesentlich.

F. G. Belton (*Chem. N.* **91**, (1905) 191). Bildungswärme aus dem Unterschied der Fällungswärme der Verb. und von $PbSO_4$ 5310 cal., aus der elektromotorisch bestimmten Bildungsaffinität für 1 Mol. (4240 — 2.9 (t — 22), kryoskopisch bei 0° 4330 cal.) genauer 5090. Brønsted. Fällt beim Mischen von wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit K_2SO_4. Man darf nicht zu lange und nicht mit zu viel W. kochen. Trommsdorff (*Taschenb.* 1825, 1). Man schüttelt überschüssige $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit K_2SO_4-Lsg., wäscht die feste Phase zwei- oder dreimal mit $KC_2H_3O_2$-Lsg., dann mit etwas A. und trocknet an der Luft. Entsteht auch bei nicht überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$. J. J. Fox (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 884). Zuerst bildet sich vielleicht $K_2Pb(C_2H_3O_2)_4$, das dann auf weiteres K_2SO_4 reagiert. Fox (880).

Weißer Nd., Trommsdorff, Belton, amorph, Fox; sehr deutliche durchsichtige mkr. Kristalle. Barre (II, 190). Optisch zweiachsig, stark doppelbrechend. Aehnelt $K_2Mg(SO_4)_2$. Grahmann. — Bei Dunkelrotglut beständig. Barre (II, 191). Spaltung wohl nicht unterhalb der Schmpp. der Bestandteile. Brønsted. — Noch weniger l. in W. als $PbSO_4$ (also unter 4.2×10^{-3}%). Barre (II, 190). W. zersetzt, Trommsdorff, wodurch die Kristalle undurchsichtig werden. Barre (II, 188). — Gesättigte K_2SO_4-Lsg. greift weder in der Hitze noch in der Kälte an. Belton. Konz. K_2SO_4-Lsg. zers. nicht. Geichgew. neben $PbSO_4$ bei 22° mit 0.0227 n. K_2SO_4, bei 0° mit 0.0112 n.-Lsg. Brønsted. Wenn die K_2SO_4-Lsg. nicht zers. soll, muß sie bei 10° 0.35 %ig, bei 15° 0.49 %ig, bei 100° 1.45 %ig sein; bei gleichzeitiger Sättigung mit $PbCl_2$ bei 15° 0.09 %ig, bei 100° 0.18 %ig. Ditte (216). Die Beständigkeit der Verb. erfordert nach Barre (I; II, 189) in der Lsg. mindestens folgende Mengen K_2SO_4 in 100 T. Lsg. oder W.:

t°	7	17	50	75	100
Lsg.	0.562	0.620	1.095	1.373	1.695
W.	0.57	0.64	1.11	1.39	1.72

Praktisch unl. in $K_2C_2H_3O_2$, wl. in $K_2Pb(C_2H_3O_2)_4$ bei 25°. Fox (884, 883).

		Barre.		Fox.
K_2SO_4	36.52			36.36
$PbSO_4$	63.48	63.1	63.7	63.38
$K_2SO_4,PbSO_4$	100.00			99.74
SO_3	33.54	33.4	33.5	

		Ditte.
K_2O	19.67	19.37
PbO	46.86	46.76
SO_3	33.47	33.87
$K_2O,PbO,2SO_3$	100.00	100.00

A². *Pb^{VI}-Verbindung.* $K_2Pb(SO_4)_3$. — Darst. und Eigenschaften wie bei $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ [S. 313]. Es bildet und zers. sich schwieriger als dieses. K. Elbs u. F. Fischer (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899/1900) 47; **7**, (1900/01) 346).

B. *Kaliumbleithiosulfat.* $K_4Pb(S_2O_3)_3,2H_2O$. — Man löst PbS_2O_3 unter Schütteln in überschüssigem wss. $K_2S_2O_3$, läßt die ziemlich konz. Fl. stehen, wobei sie zu einer weißen M. erstarrt, und preßt die Mutterlauge ab. — Höchst feine seidenglänzende Nadeln. Erhitzen bei Luftabschluß entw. SO_2, scheidet S ab und hinterläßt 77.39% eines Gemenges aus K_2S, K_2SO_4, PbS und $PbSO_4$. L. in W. teilweise unter Abscheidung von PbS_2O_3. Die Lsg. trübt sich durch Sulfate nicht, durch H_2SO_4 erst nach einiger Zeit unter Fällung von $PbSO_4$ und Schwefel. C. Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 310). Sd. W. scheidet PbS aus, während $K_2S_3O_6$ in Lsg. bleibt. W. Spring (*Ber.* **7**, (1874) 1159).

			Rammelsberg.
$2K_2O$	188	25.58	26.29
PbO	223	30.34	28.97
$3S_2O_2$	288	39.18	
$2H_2O$	36	4.90	
$K_4Pb(S_2O_3)_3,2H_2O$	735	100.00	

C. *Blei, Kalium, Schwefel und Stickstoff. Kaliumbleihydroxylamindisulfonate, Kaliumbleioximidosulfonate.* a) *5 : 6 normal.* $H_2K_5.(HO.Pb)_5.N_4O_4.(SO_3)_8$. — Aus 6 Mol. $HK_5.N_2.O_2.(SO_3)_4$ in w. konz. Lsg. durch 8 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in konz. Lsg. fast sofort. Trocknen auf Thon. — Dichter körniger Nd. Verliert im Exsikkator 2 Mol. H_2O (gef. 5.3% Gewichtsverlust). Etwas l. in seiner Mutterlauge. In dieser gibt das K-Salz einen Nd. von anscheinend b). E. DIVERS u. T. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 570).

b) *8 : 9 normal.* $HK_6.(OPb_2).N_3.O_3.(SO_3)_6$ *oder* $K_6Pb.(HO.Pb)N_3.O_3.(SO_3)_6$. — Man versetzt in Lsg. 2 Mol. K-Salz mit 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, schüttelt, bis sich der Nd. gel. hat, und rührt mit einem Glasstabe. Die Mutterlauge ist frei von Pb und praktisch neutral. — Sandiger kristallinischer Nd. DIVERS u. HAGA.

a)	Berechnet	DIVERS u. HAGA. Gefunden	b)	Berechnet	DIVERS u. HAGA. Gefunden
K	9.42	9.15	K	18.98	18.33
Pb	49.79	50.04	Pb	33.51	33.46
S	12.34	12.46	S	15.54	15.82

c) $K_4Pb.N_2.O_2.(SO_3)_4$ (?). — Die Formel ist unwahrscheinlich, weil Pb vollständig mit dem Oximidoradikat verbunden wäre. DIVERS u. HAGA. — Man tropft $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu der w. konz. Lsg. des K_5-Salzes, schüttelt, um den Nd. zu lösen, und fährt so fort, bis plötzlich ein zweiter kristallinischer Nd. entsteht. — Erhitzen und sd. W. zers. E. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, (1845) 439); DIVERS u. HAGA.

		FRÉMY.	
K_2O	25.16	25.91	25.75
PbO	29.84	30.6	30.6
N	2.52	3.56	3.4
H	0.53	0.42	0.43
S	14.31	15.8	15.5
O	27.44		
$6K_2O,2PbO,2(N_2H_6S_5O_{16})$	99.80		

Der um etwa 10% zu geringe S-Gehalt spricht gegen die Formel. DIVERS u. HAGA. — Ueber ein mit basischem Bleiacetat fallendes Salz $K_2O,PbO,NH_6S_5O_{16}$ s. FRÉMY (444).

IV. Blei, Kalium und Halogene. — Mit 1 Mol. Bleihalogenid verbindet sich nur 1 Mol. Alkalihalogenid. I. REMSEN (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 85). [S. a. S. 343.]

IV^a. Blei, Kalium und Fluor. A. *Normale Kaliumbleifluoride.* a) *Blei(2)-Salz.* — Die el. Leitfähigkeit eines zu Pastillen gepreßten pulvrigen Gemenges von $PbFl_2$ mit KFl ist bei 2% KFl 1333fach größer als die des $PbFl_2$, C. FRITSCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 300), ist wesentlich höher als die des $PbFl_2$ nur bei Ggw. von Feuchtigkeit und sehr viel höher (z. B. 245fach bei 5% KFl), wenn die Pastille vorher lange im trocknen Luftstrom erhitzt ist, auch wenn das $PbFl_2$ eine ähnliche Vorbehandlung erfuhr. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 551). — $PbFl_2$ löst sich etwas in fast sd. KFl-Lsg. Setzt man in k.-gesättigten Lsgg. $Pb(NO_3)_2$ zu KFl, so löst sich beim Erhitzen bis fast zum Kochen etwas $PbFl_2$. Die Menge ist kleiner als beim $PbCl_2$, $PbBr_2$ und namentlich beim PbJ_2. CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 125 [I]).

b) *Blei(4)-Salz.* K_3PbFl_7. — Aus B. [s. bei diesem] bei 230°, BRAUNER (I, 8); bei 250°. RUFF (31). — S liefert bei 400° etwas lauchartig riechendes Gas (wohl SFl), das durch fl. Luft zu einem weißlichen Pulver verdichtet wird; J-Dampf eine kleine Menge einer flüchtigen Verb. (wohl JFl_5). Si wird im Gasstrom nicht entzündet. Fl. $SiFl_4$ scheint nur an der Oberfläche zu wirken, ebenso gasförmiges, wenn auch etwas mehr,

sodaß, trotzdem das unter 100° austretende Gas KJ-Stärkepapier bläut, bis 200° der Gehalt der Verb. an $PbFl_4$ nicht wesentlich geändert wird. Die Mischung mit 2 oder 1 Mol. $SbFl_5$ entwickelt schon unter 150° einen lebhaften Geruch nach Fluor. Ruff (33).

B. *Saures Kaliumblei(4)-fluorid.* K_3PbHFl_8. *Trikaliummonohydroorthofluoroplumbat.* — 1. Aus frisch gefälltem $Pb_5O_7.3H_2O$ durch ein Gemisch von $KHFl_2$ und wss. HFl. Trennen von $PbFl_2$ durch Lösen in HFl und Reinigen durch Kristallisation daraus. B. Brauner (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2 [I]; *J. Chem. Soc.* 65, (1894) 394 [II]). — 2. Aus PbO_2. Man schm. $KHFl_2$ über freier Flamme im Pb- oder Cu-Gefäß bei etwa 200° (höhere Temp. zers. die Verb.), bis es wasserfrei ist, trägt langsam unter Rühren die gleiche Menge (d. h. etwa $^1/_3$ Mol.) PbO_2 in einigen Min. ein, läßt, sobald die M. stark pastig geworden ist, abkühlen, befeuchtet die schwarz gebliebene M., in der 30 bis 40% des PbO_2 in die Verb. verwandelt sind, mit konz. HFl, zerdrückt die Klumpen, rührt mit einem Kohlenstabe gründlich durch, erhitzt mehrere Stdn. in einem Ofen auf etwa 225°, wobei die M. viel weißer wird, wiederholt das Erhitzen mit HFl ein- oder zweimal, bis die M. praktisch weiß geworden ist, wodurch 80 bis 86% des PbO_2 in die Verb. umgewandelt werden, und krist. aus konz. HFl um. Nimmt man von Anfang an 4 Mol. $KHFl_2$ auf 1 Mol. PbO_2 und behandelt nicht mit HFl nach, so beträgt die Ausbeute nur 65 bis 70%. F. C. Mathers (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1310). — 3. Aus den Plumbaten durch Ersatz von O durch Fl. Man schm. 1 Mol. PbO_2 mit 3 Mol. KOH im Ag-Tiegel, durchweicht mit W., trägt in kleinen Anteilen in einen großen Ueberschuß von starker HFl ein, wobei zunächst unter heftiger Rk. vollständiges Lösen stattfindet, dann etwas PbO_2 abgeschieden wird, filtriert die w. gewordene Fl. von Verunreinigungen (auch kristallinischem AgFl) [durch Papier, das durch mehrere Lagen Leinwand gestützt wird, Clark (1483)], konz. [in Bleipfannen auf dem Sandbad, Clark] in einem sehr guten Luftstrom, am besten bei gewöhnlicher Temp., nötigenfalls unter sehr gelindem Erwärmen, bringt, sobald die B. von Kristallen begonnen hat, in einen besonders eingerichteten Vakuumexsikkator [entfernt die ersten Kristalle aus der Mutterlauge, Clark] und preßt die Nadeln zwischen scharf getrocknetem Fließpapier. So in größerer Menge rein verhältnismäßig leicht darstellbar. Brauner (I, 3; II, 394). Werden zum KOH höchstens 20% W. gesetzt, so kann bei 150° geschm. und dadurch Zers. des K_2PbO_3 bzw. $K_2Pb(OH)_6$ vermieden werden. Schon 10% erlauben homogenes Schm. unter 200°. Ist das Plumbat zu stark erhitzt worden, sodaß sich K_2O_2 gebildet hat, so entw. sich O beim Lösen in HFl, und es scheidet sich sofort eine dunkle kristallinische komplexe Verb., wahrscheinlich ein Fluoroxyperplumbat, ab. G. L. Clark (*J. Am. Chem. Soc.* 41, (1919) 1480, 1483). — 4. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Man fügt 1 Mol. (442.9 T.) zu der Lsg. von 3 Mol. (234.3 T.) $KHFl_2$ in überschüssiger konz. HFl, filtriert von Spuren $PbFl_2$ ab, dunstet im Luftstrom oder über H_2SO_4 und Natronkalk in einem Vakuumexsikkator ein, bei dem die Dämpfe nicht mit Glas in Berührung kommen, Brauner (I, 3; II, 395); unter 15 mm Hg-Druck bei höchstens 30° unter Durchleiten eines Luftstroms, preßt zwischen gut getrocknetem Fließpapier und läßt 20 Stdn. über KOH und CaO stehen. Bestes Darst.-Verf. Zum Eindampfen dient vorteilhaft eine Cu-Retorte, in die eine Pt-Schale mit flachem Boden eingesetzt ist. Zwischen ihr und der Wasserstrahlpumpe liegt eine von Kältemischung umgebene Cu- oder Pb-Vorlage und ein Trockenturm mit KOH. Oder man setzt in einen Vakuumexsikkator mit einer 2 cm hohen Schicht erbsengroßer Stücke von frisch geschm. KOH einen niedern Glasdreifuß, darauf eine Pt-Schale und stülpt eine größere oder eine Fe-Schale so darüber, daß ihr Rand auf dem KOH liegt. O. Ruff (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 30).

Lange, Brauner (I, 3), monokline, Clark, Nadeln, isomorph mit K_3SnHFl_8. Brauner (I, 6). Gewöhnlich radial gruppierte, bis 10 mm lange und

0.5 mm dicke Nadeln. Form ähnlich der von K_3SnHFl_8 mit m{110}, b{010}, p{111} und π(11$\bar{1}$). Bei Annahme monokliner Symmetrie a : b : c = 0.62228 : 1 : 0.48177; β = 86° 41'. (110) : (010) = 58° 9', (110) : (111) = 46° 7', (111) : (11$\bar{1}$) = 40° 37'. K. VRBA bei BRAUNER (I, 6). Beständig an trockner Luft, BRAUNER (I, 7); in verschlossenen Paraffinbehältern ohne Verfärbung aufzubewahren, in Glasgefäßen oberflächliche Schwärzung. MATHERS. — Das Gew. bleibt bei vielstündigem Erhitzen auf 100° bis 110° unverändert. Verliert bei 230° den größten Teil des HFl, bei 250° außerdem etwas Fl (gef. 5.43 % Verlust statt 4.19 für 1 Mol. HFl), noch unter Rotglut mehr, das Si entflammt. BRAUNER (I, 8; *Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 39 [III]). Wird bei 200° und 250° nur unerheblich zers. (gef. nach Erhitzen im CO_2-Strom 42.95 % Pb und 30.92 Fl bzw. 44.3 und 30.0, 43.8 Pb^{IV}). Läßt vor dem Gebläse etwas $PbFl_2$ abdest. und entw. keine wesentlichen Mengen Fl (schwacher Geruch, keine Entzündung von Si) [auch RUFF (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 1218)], sodaß im Pt-Rohr die Zers. in der Hauptsache nach $2K_3PbFl_7 = K_2PbFl_6 + 2PbFl_2 + 4KFl$ eintritt. RUFF (31). [Vgl. dazu BRAUNER (II, 42); über den Rückstand auch BRAUNER (I, 8).] Entw. über 300° Fl, aber in offener Schale so wenig, daß es nicht durch den Geruch, sondern nur durch das Anätzen der Schale nachweisbar ist. MATHERS. — Wird an feuchter Luft braun, durch wenig W. unvollständig zers., weil das zunächst gebildete kolloide Blei(4)-hydroxyd (wohl H_4PbO_4) und das daraus entstehende H_2PbO_3 sich in dem gleichfalls neben HFl (2 Mol.) erzeugten $KHFl_2$ (3 Mol.) lösen. BRAUNER (I, 7). Feuchtigkeit zers. in H_2PbO_3,$KHFl_2$ und HFl. CLARK. Hydrolyse in der Kälte weniger als in der Wärme, auf dem Wasserbad auch durch gleiche Teile 50%ige HFl und W., nicht durch 1 : 0.05 T. oder durch 1 : 2 bei Ggw. von 0.2 T. $KHFl_2$. MATHERS. Hydrolyse noch bei Ggw. von 20 % HFl bei 25°; bei 30 % werden 12 % Salz gel. CLARK (1487). — Einw. von S, J, $SiFl_4$ und $SbFl_5$ auf die bei 250° vorgetrocknete Verb. s. unter A, b). H_2SO_4 gibt eine gelbe Lsg. von $PbFl_4$ [S. 321]. BRAUNER (I, 9); RUFF (35). Wird beim Zerreiben im trocknen Achatmörser braun durch das W., das nach $4K_3PbHFl_8 + SiO_2 = SiFl_4 + H_2O$ entsteht. BRAUNER (I, 9).

			BRAUNER.					RUFF.		CLARK. (3)	
3K	117.42	24.60	24.57		24.53			24.49		24.53	
Pb	206.9	43.35	43.41	43.36	43.35			42.78	43.36		43.35
H	1.0	0.21					0.22				
8Fl	152.0	31.84		31.23		31.65		31.22		31.23	
K_3PbHFl_8	477.32	100.00									

O wurde nicht gef., BRAUNER (I, 6). Er gibt nicht an, nach welchem Verf. die Verb. dargestellt war [vielleicht nach (3)]. — Gef. 50.3 % PbO_2 (ber. 50.09). MATHERS.

C. *Kaliumfluoxyperplumbat* (?). — Die aus 1 Mol. PbO_2 und 3 Mol. KOH bei hoher Temp. entstehende harte gelbe Schmelze (bei niederer Temp. ist sie braun) enthält außer K_2PbO_3 viel K_2O_2, das beim Lösen in HFl Sauerstoff entw. Gleichzeitig wird eine unl. kristallinische M. gebildet, die die Verb. enthalten könnte. BRAUNER (I, 3, Fußnote).

IV[b]. Blei, Kalium und Chlor. A. *Kaliumbleichloride.* A[1]. *Blei(2)-Salze.* a) *Das System* und *Verschiedenes.* α) *Ohne Wasser.* — Vgl. a. S. 338. — Verss. zur Best. des Schmp. des Eutektikums: A. APPELBERG (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 63). Die Schmelzkurve gibt einen sehr deutlichen Höchstpunkt bei 430° und im Mittel 33.05 bzw. 32.9 Mol.-% KCl, der KPb_2Cl_5 entspricht, das sich regelmäßig mit Unterkühlung ausscheidet. Schwache Knicke in der Kurve deuten auf K_2PbCl_4 bei im Mittel 66.3 Mol.-% KCl und auf K_4PbCl_6 bei 771° und im Mittel 79.7 Mol.-% KCl. [Vgl. a. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* 70, *II. Arrhenius-Festbd.*, 230; *C.-B.* 1910, I, 1096).] KPb_2Cl_5 bildet Mischkristalle mit $PbCl_2$ (gesättigter mit 31.7 Mol.-% KCl; Eutektikum bei 411° und

20 Mol.-% KCl) und mit K_2PbCl_4 (gesättigter mit 34.1 KCl; Eutektikum bei 405° und 50 KCl). K_2PbCl_4 wandelt sich bei 440° in K_4PbCl_6 und Schmelze, K_4PbCl_6 bei 480° in KCl und Schmelze um. R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 71). Die Salze sind in glühendfl. Zustande stark assoziiert. Der wohl definierte Schmp. von KPb_2Cl_5 läßt auf beständige komplexe Ionen im Schmelzfluß schließen. LORENZ. Das Diagramm ergibt als Doppelsalze nur KPb_2Cl_5 und K_2PbCl_4. Das erstere ist weder mit $PbCl_2$ noch mit dem letztern in krist. Zustande merklich mischbar. Der Verb. KPb_2Cl_5 entspricht bei 440° ein Maximum der von den Eutektika I [$PbCl_2$,KPb_2Cl_5] (bei 430° und 23 Mol.-% KCl) und II [KPb_2Cl_5,K_2PbCl_4] (bei 411° und 48 KCl) ansteigenden Kurvenäste. Sein flacher Verlauf läßt auf starke Dissoziation des geschm. KPb_2Cl_5 schließen. Auf Schliffen der Schmelze mit 20 KCl erscheinen im federförmig ausgebildeten Eutektikum I primär ausgeschiedene $PbCl_2$-Gitterkristalle. Aus einer Schmelze mit 48 bis 63 KCl scheidet sich primär K_2PbCl_4 aus, aus einer mit 63 bis 100 KCl von 550° ab reines KCl, das sich bei 490° mit dem Rest der Schmelze (bei 66 2/3 KCl unter genügend langsamer Abkühlung und gutem Durchrühren fast vollständig) zu K_2PbCl_4 umsetzt. Das Eutektikum II hat eine dem Schriftgranit ähnliche Struktur. Neben ihm zeigen die Schliffe bei 33 1/3 bis 48 KCl primär krist. Blättchen von KPb_2Cl_5, bei 48 bis 63 KCl Nadeln von K_2PbCl_4 als erstes Ausscheidungsprod. Bei 70 KCl treten noch Spuren des Eutektikums II, bei höherm Gehalt mehr oder weniger stark korrodierte KCl-Kristallskelette auf. K_4PbCl_6 zeigt sich weder auf den Abkühlungskurven noch in den Schliffen. In letztern treten bei 80 Mol.-% KCl statt des reinen Doppelsalzes primär ausgeschiedene KCl-Skelette im Peritektikum auf. Der von LORENZ u. RUCKSTUHL bei 440° gef. Effekt beruht jedenfalls auf Oxydation des $PbCl_2$. Durch Einfügen geringer Mengen PbO in die Schmelze mit 65 Mol.-% KCl lassen sich auf den Abkühlungskurven bei 440° kleine Haltezeiten erzeugen. Die Schmelzen seigern etwas. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus $PbCl_2$ u. Chloriden einwert. Metalle, Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 776).

In den aus dem Schmelzfluß erhältlichen Verbb. $TlCl,2PbCl_2$ und $3TlCl,PbCl_2$ kann Tl durch K ohne Aenderung des Kristallisationstypus ersetzt werden. E. KORRENG (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **37**, (1914) 51). — $PbCl_2$-Konz. einer KCl-Schmelze nach dem Gleichgew. $Pb^{\cdot} + 2KCl \rightleftharpoons PbCl_2 + K^{\cdot}$ ber. aus dem Unterschied der Empfindlichkeit reiner und mit $PbCl_2$ versetzter Pb-KCl-Kapillarelektrometer: G. VON HEVESY u. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* **74**, (1910) 443). — D. der geschm. Mischung aus N Mol. $PbCl_2$ und (1—N) Mol. KCl $2.3375 - 7\,t/8000 + (3.316 - 0.000562\,t)\,N$. R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 473). — Festes $PbCl_2$ (zu Pastillen gepreßt) erfährt durch Zusatz von 5 bis 15 % KCl eine immer größer werdende Abnahme der el. Leitfähigkeit (z. B. von 5.5×10^{-8} auf 1.2×10^{-8} reziproke Ohm bei 15 % KCl). Dagegen wird die durch vorheriges Schm. des $PbCl_2$ in Cl erhöhte (auf das 15fache) [vgl. S. 329] Leitfähigkeit außerordentlich stark (auf das 687fache) gesteigert, wenn das Schm. (vor dem Pressen der Pastillen) bei Ggw. von 0.1 % KCl erfolgt; bei 2 % KCl nur auf das 321fache. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig* **1919**; *Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 80, 83). Vorläufige Verss. stellte M. L. BLANC (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 552) an. — Bei der Elektrolyse der Schmelzen scheidet sich ein Teil des Pb an der Kathode ab, ein anderer wandert als komplexes Jon zur Anode. Das komplexe Anion ist am beständigsten in $PbCl_2$-ärmern Schmelzen. Vielleicht ist auch ein mit KCl gekuppeltes komplexes K-Kation vorhanden. R. LORENZ u. G. FAUSTI (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 632); R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 41). — EMK. der Kette Pb | KCl-$PbCl_2$-Eutektikum (1 : 1) | Cl zwischen 407° und 685°: $1.362 - 0.000653\,(t - 407°)$; also Wärmetönung KCl-$PbCl_2$ nach der Gibbs-Helmholtz-Formel 83.2 WE. R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 109, 121). — KCl steigert die Oberflächenspannung von geschm. Pb gegen geschm. $PbCl_2$ beträchtlich,

weniger bei steigender Temp. Metallnebel werden ausgeflockt. R. LORENZ u. A. LIEBMANN (*Z. physik. Chem.* **83**, (1913) 459).

β) *Mit Wasser.* — Vgl. a. S. 337. — In wss. Lsg. bei 14° bis 100° ergeben Gleichgewichts-Unterss. nur KPb_2Cl_5 und $KPbCl_3$, $^1/_3$ H_2O. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* **158**, (1914) 183). Von 1.5 n. KCl ab ist sicher K_2PbCl_4 in Lsg. VON ENDE. — Für 20° ergeben sich die ternären Sättigungspunkte [$PbCl_2$ + KPb_2Cl_5] bei 0.53 g-Aeq. auf 1 kg W. und 0.013 $PbCl_2$; [KPb_2Cl_5 + $KPbCl_3$, $^1/_3$ H_2O] bei 2.88 KCl und 0.016 $PbCl_2$; [$KPbCl_3$, $^1/_3$ H_2O + KCl) bei 4.57 KCl und 0.028 $PbCl_2$. J. N. BRØNSTED (*Z. physik. Chem.* **80**, (1912) 213). — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. (die gesättigter wss. $PbCl_2$-Lsg. = 0.0194 gesetzt) für $PbCl_2$ in KCl-Lsgg. mit 0.5, 0.05 und 0.005 Mol/l = 4.23×10^{-4}, 4.9 und 6.2×10^{-3} aus den Potentialen von Pb gegen die Lsg. $\varepsilon_c = +0.514$, 0.4826, 0.4796 Volt. A. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 480. — Aus $Pb(NO_3)_2$ und KCl erhällt man durch Fällen oder durch Eindampfen der gemischten verd. Lsgg. Abscheidungen mit erheblichen Mengen KCl, die aber kleiner sind als eine bestimmte Verb. verlangt. Jedenfalls liegt ein dissoziiertes Doppelsalz vor. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, (1883) 294). Aus Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und KCl bildet sich neben $PbCl_2$ eine kleine Menge von K-Pb-Chloriden, darunter ein tetraëdrisch, ein monoklin und ein federartig kristallisierendes. J. R. STROHECKER (*Viertelj. prakt. Pharm.* **18**, 396; *J. B.* **1869**, 282). — Aus KCl- und $PbCl_2$-Lsg. entstehen u. Mk., ähnlich wie bei der Br-Verb. [S. 537], zuweilen zunächst kleine Sphärolithe, bald aber skelettartige, gewöhnlich reich gegliederte Kristalle. Diese erscheinen normal als lang gezogene Sechsecke mit einem Winkel nahe 120°. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 340).

b) KPb_2Cl_5. — 1. Aus der Schmelze der Bestandteile [s. a. unter a)] unter Unterkühlung bei 450°, LORENZ u. RUCKSTUHL, bei 440° [etwa, TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 196, 211)] mit Unterkühlung von 9° bis 10°. TREIS (777). — 2. Wie $KPbCl_3$, $^1/_3$ H_2O, aber aus verdünntern Lsgg., und zwar

	KCl g	$PbCl_2$ g	ccm Lsg.	ccm für 1 g KCl
α)	200	50	1500	7.5
β)	150	30	1100	7.33
γ)	150	20	1100	7.33
δ)	250	55	1200	4.8

Bei 1 g KCl in 11 ccm scheidet sich reines $PbCl_2$ ab. H. L. WELLS (*Studies from the Chem. Labor. Scient. School Yale Univ.* **1**, 250; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **45**, (1893) 121; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 207) Bildungswärme 2200; Bildungsaffinität 2465 + 0.9 (t—20) Cal. für 1 Mol. BRØNSTED.

Nach (1) beinahe durchsichtige, glasige, scheinbar amorphe M., mit deutlich kristallinischer Struktur an der Oberfläche, LORENZ u. RUCKSTUHL; dichte, bröckelige, stark fettglänzende, zuweilen opalisierende Blättchen, zweiachsig, mit kleinem Winkel der optischen Achsen und deutlicher Dispersion $v < \varrho$, positiv doppelbrechend, wahrscheinlich rhombisch. TREIS. Nach (2) weiße prismatische Kristalle, u. Mk. nach Glanz und Gestalt von $KPbCl_3$, $^1/_3H_2O$ deutlich zu unterscheiden. WELLS. — Schm. ohne Zers. bei 440°. TREIS. — Gef. nach (1) 49.27 u. 49.20 % Pb (ber. 49.20). LORENZ u. RUCKSTUHL.

		WELLS.			
		nach (2, α)	(2, β)	(2, γ)	(2, δ)
K	6.20	6.14	5.19	6.18	6.7
Pb	65.65	64.74	66.43	65.85	65.72
Cl	28.15	28.11		28.13	28.08
KPb_2Cl_5	100.00	99.10		100.16	99.87

In der Summe von (2, α) noch 0.11 % H_2O. WELLS.

c) $KPbCl_3$. *Kaliumchloroplumbit.* c[1]) *Wasserfrei.* — Die Verb. ist dieselbe wie c[2]). WELLS. — 1. Aus der Lsg. der ber. Mengen der Bestandteile in großen Mengen der inkongruenten gesättigten Lsg. beim Erkalten statt des erwarteten K_4PbCl_4 neben KCl. [Vgl. S. 360.] K. FLECK (*Z. Kenntnis der Stanno- u. Plumboalkalidoppelhalogenide, Dissert., Bonn* 1915; E. RIMBACH u. K. FLECK (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 155). — 2. Man tropft unter ständigem Rühren k.-gesättigte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in sd. k.-gesättigte KCl-Lsg. ($PbCl_2$ löst sich weniger als unter denselben Umständen $PbBr_2$ und PbJ_2) und läßt abkühlen. [Abpressen zwiscnen Papier?] — Weiße feine Nadeln. Kühlt man die Lsg. langsam ab und hält sie auf etwa 35°, so scheidet sie linsenförmige, etwas nadelartige Kristalle ab, die etwas W. mechanisch eingeschlossen halten (Spratzen bei 200°) und mit KCl verunreinigt sind. HERTY (I, 125).

	Berechnet	RIMBACH u. FLECK.			HERTY.
		Gefunden			
Pb	57.73	55.56	55.34	57.81	57.73
Cl	29.67	29.59	29.33		

H_2O ist nicht vorhanden. HERTY.

c[2]) *Mit* $^1/_3$ *Mol.* H_2O. — S. a. unter a, β). — Aus der Lsg. von $PbCl_2$ in h. KCl-Lsg., die in der Kälte nahezu gesättigt ist. Abpressen zwischen Papier. Trocknen an der Luft. Annähernde Bedingungen:

	KCl g	$PbCl_2$ g	ccm Lsg.	ccm für 1 g KCl
α)	400	30	1100	2.75
β)	400	80	1200	3
γ)	150	40	450	3
δ)	100	25	350	3.5
ε)	300	55	1300	4.33

WELLS. Bildungswärme 1340; Bildungsaffinität 1510 + 0.6 (t — 20). BRØNSTED. — Glänzende prismatische Kristalle, am größten (mehr als 10 mm Länge, 1 bis 2 mm Durchmesser) aus den konzentriertesten KCl-Lsgg. Bleibt an der Luft glänzend. Verliert kaum H_2O über H_2SO_4 in 8 Tagen, wenig (0.25 %) in 12 Stdn. im Dampftrockenschrank, schnell das gesamte bei 200°, unter Spratzen bei schnellem Erhitzen. WELLS (II, 206).

		WELLS.				
		α)	β)	γ)	δ)	ε)
K	10.90	11.38	11.10	10.79		
Pb	57.73	57.46	57.68	57.43	57.94	57.14
Cl	29.70	29.91	29.87	29.81		
H_2O	1.67	1.45	1.39		1.51	1.88
$KPbCl_3 {}^1/_3H_2O$	100.00	100.20	100.04			

d) K_2PbCl_4. — In der Natur als *Pseudocotumit* am Vesuv. — Scheint aus Lsgg. nicht erhalten werden zu können, da bei starker K-Konz. KCl auf c[2]) krist. WELLS (II, 206). — 1. Aus der Schmelze der Bestandteile [s. unter a, α)], LORENZ u. RUCKSTUHL; bei 490°. TREIS. [Wie TREIS auch LIEBISCH u. KORRENG.] [S. a. unter KCl-NaCl-$PbCl_2$.] — 2. Ist in Lsg. die KCl-Konz. >3, so ist zuweilen die Löslichkeit des $PbCl_2$ viel kleiner als die aus der Löslichkeitskurve interpolierte, sodaß sich vielleicht K_2PbCl_4 oder K_4PbCl_6 bildet. BRØNSTED (216). [S. dazu VON ENDE, S. 337]. — Pseudocotumit bildet weiße (sulfathaltig gelbe) undurchsichtige glanzlose Nadeln, SCACCHI (*Contrib. miner. per servire alla storia dell' incendio Vesuv.* 1872, II, 38; *Bull. soc. franç. minér.* 1, (1878) 41); gelbe oder grüne rhombische. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* 12, (1906) No. 8). Nach (1) bei sehr langsamem Abkühlen dicht gedrängte (teilweise 1 cm lange) gut ausgebildete Kristalle, wahrscheinlich rhombisch (im polarisierten Licht dauernde gerade Auslöschung), dem natür-

lichen $PbCO_3$ ähnlich; neigen zu gedrehten Formen von prismatischem Charakter; Kombination von seitlichem Pinakoid mit verschiedenen Prismen. LORENZ u. RUCKSTUHL. In den Drusenräumen der erstarrenden Schmelze in weißen durchscheinenden Nadeln, häufig 10 mm lang, stärker doppelbrechend als b) oder $PbCl_2$, positiv, zweiachsig, zwischen gekreuzten Nikols gerade Auslöschung, wahrscheinlich rhombisch. Der Winkel der optischen Achsen ist bedeutend größer als bei b). An der Luft bald milchig-trübe. Schm. bei 490° unter Zers. in fl. $PbCl_2$ und krist. KCl. TREIS (780). — Gef. im natürlichen 17.11 % K, (1.53 Na, 2.13 Ca) 43.00 Pb, 36.23 Cl. SCACCHI.

e) K_4PbCl_6 (?). — Aus dem Schmelzfluß der Bestandteile [vgl. unter a, α)] bei 771°, LORENZ u. RUCKSTUHL; nicht zu erhalten. TREIS (781). — Aus Lsgg. nicht darstellbar. Statt seiner entsteht $KPbCl_3$ neben KCl. FLECK; RIMBACH u. FLECK. — Rötlichweiße M. mit körnigem Habitus, bei schnellem Abkühlen glasähnlich, kristallinisch. Umwandlungspunkt 480°. LORENZ u. RUCKSTUHL.

A². K_2PbCl_6. *Kaliumblei(4)-chlorid, Kaliumplumbichlorid, Kaliumchlorid-Bleitetrachlorid, Kaliumhexachloroplumbeat.* — Aus H_2PbCl_6 und KCl-Lsg. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 778); M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* 1916, 24) [ausgeführt 1912/13]; A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 90, (1914) 498). Man schüttelt (I) fein gepulvertes KCl mit PbO_2 und rauchender HCl längere Zeit im geschlossenen Rohr, läßt 12 Stdn. stehen, gießt in einen durch Schnee gekühlten Zylinder und trennt nach einiger Zeit die Fl. vom Ungel. Oder man läßt (II) rauchende HCl auf PbO_2 unter Kühlung wirken, fällt mit KCl-Pulver und löst bei 0° in KCl-Lsg. J. NIKOLJUKIN (*J. russ. phys. Ges.* 17, (1885) I, 200; *Ber.* 18, (1885) *Ref.*, 370). Aus der Lsg. von $Pb(SO_4)_2$ in k. konz. HCl beim Schütteln mit KCl. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/1) 345). Man leitet Cl in eine konz. Lsg. von KCl und $PbCl_2$ in HCl bei 0°, versetzt mit dem gleichen Vol. einer ähnlich bereiteten $PbCl_4$-Lsg., läßt einige Stunden bei 0° stehen, preßt zwischen Papier und trocknet an der Luft. Ausbeute gering. Besser wahrscheinlich nach dem Verf. bei $(NH_4)_2PbCl_6$ [S. 362]. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 338). Kann durch Cl aus den gemischten Lsgg. von KCl und $PbCl_2$ nicht erhalten werden. Der Kristallanschuß ist ein Gemenge. J. G. F. DRUCE (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 419).

Gelbe. WELLS; zitronengelbe, mit K_2PtCl_6 isomorphe reguläre Oktaeder. ELBS u. NÜBLING. [Sie geben von ihrem Salz keine Analyse.] Lebhaft orangerote, wahrscheinlich monokline Zwillinge aus unter 45° verwachsenen zwei oder drei Einzelkristallen. Die verhältnismäßig seltenen letztern sind sehr deutlich pleochroitisch von Blaßgelb nach kräftig Orangerot. Haltbar, wenn es gleich nach dem Trocknen in gut verschließbare Gläser gefüllt wird. An der Luft bedeutend leichter zers. als die NH_4-Verb. WISSMÜLLER (25). Luftbeständig. WELLS. Viel unbeständiger als die NH_4-, Pyridin-, Chinolinverb. [S. 363, 508, 510]. Nur unter konz. HCl aufzubewahren. ELBS u. NÜBLING. — Bei 190° zers. WELLS. — W. zers. in PbO_2 und Cl, WELLS; liefert bei gewöhnlicher Temp. langsam, in der Wärme schnell eine gelbe Fl., die schwach nach Cl riecht, und aus der mehr W. sowie NH_3 PbO_2 abscheiden. Das frisch abgesaugte, noch feuchte gibt mit viel W. kolloides PbO_2. WISSMÜLLER. — Cl-haltige HCl ist zum Auswaschen brauchbar; sd. überschüssige HCl zers. WELLS. Ll. in konz. KCl-Lsg. NIKOLJUKIN. — Gef. 41.27 % Pb (ber. 41.58), WISSMÜLLER; 15.30 K, 41.91 Pb, 42.49 Cl, Summe 99.70, wirksames Cl als Glühverlust 15.07 (ber. 15.70, 41.55, 42.75, 14.25). WELLS. Gef. in der Lsg. nach (I) 40.6, 40.1, 40.1; (II) 40.74 % Cl (ber. 40.69). NIKOLJUKIN.

B. *Kaliumbleichlorat* [?]. — In den Lsgg. von $KClO_3$ in $Pb(ClO_3)_2$ ist kaum ein Komplex. W. K. Lewis (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* **1908**, 26).

C. *Kaliumbleiperchlorat. Basisch.* $2KClO_4,7PbO,7Pb(ClO_4)_2,21H_2O$. — Bildete sich einmal bei jahrelangem Aufbewahren einer Lsg. von $PbO,Pb(ClO_4)_2,2H_2O$. — Kleine glänzende rhombisch bipyramidale Kristalle. 0.7706:1:0.9605. o{111} vorherschend, m{110}, c{001}, b{010}, x{112}, s{021}. (110):(1$\bar{1}$0) = *75° 14'; (021):(0$\bar{2}$1) = *125° 0'; (111):(1$\bar{1}$1) = 62° 1'; (001):(111) = 57° 34'; (111):($\bar{1}$11) = 83° 54'; (112):(1$\bar{1}$2) = 44° 21'; (001):(112) = 38° 12'. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst.*; Leipzig, **1908**, II, 186).] Umkristallisierbar. Marignac (*Recherches sur les formes cryst.*, Genf **1855**, 63; *J. B.* **1855**, 400).

			Marignac.	
				umkrist.
K_2O	94	1.87	1.88	1.91
14PbO	3122	61.72	60.72	60.50
16Cl	568	11.23	12.13	11.52
56O	896	17.72		
$21H_2O$	378	7.46	6.12	7.87
$K_2O,14PbO,8Cl_2O_7,21H_2O$	5058	100.00		

D. *Blei, Kalium, Chlor und Stickstoff.* a) *Ammoniumkaliumbleichlorid* (?). — Nach A[1], a, β) [S. 533] erhält man bei Ggw. von viel NH_4Cl [doch wohl neben KCl?], insbesondere nach Erwärmen, andere Sechsecke mit einem Winkel von 64°. Bei vorwiegendem NH_4Cl wandeln sich die Skelette bei Berührung in Häufungen solcher Sechsecke um. Ein umgekehrtes Aufzehren tritt bei vorherrschendem $Pb(NO_3)_2$ ein. Beim Erwärmen einer Lsg., die beide Kristalle im Gleichgew. enthält, wachsen die Skelette auf Kosten der Sechsecke; beim Abkühlen findet das Umgekehrte statt. Lehmann.

b) *Kaliumbleinitritchlorid* [?]. — S. Meldrum unter C, a) auf S. 524.

E. *Blei, Kalium, Chlor und Fluor.* — Die el. Leitfähigkeit des zu Pastillen gepreßten $PbCl_2$ wird durch 2% KFl erniedrigt. M. Le Blanc (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 552).

IV^c. Blei, Kalium und Brom. A. *Kaliumblei(2)-bromide* A[1]. *Verschiedenes.* — S. a. S. 372. — Die el. Leitfähigkeit von *festem* $PbBr_2$ wird durch KBr stark (durch 1% KBr um das 50 fache) erhöht, Fritsch, nicht merklich beeinflußt, wenn Feuchtigkeit und Vorerhitzung ausgeschlossen sind. Wird das Gemenge vorher im Bromdampf geschm., so ist die spez. Leitfähigkeit gegen die von nicht erhitztem $PbBr_2$ stark, aber viel weniger als bei $PbCl_2 + KCl$ [S. 532] erhöht, um das 24 fache bei 1‰ KBr, das 13 fache bei 2% KBr. Ketzer (80, 83). — D. der gemischten *Schmelze* aus N Mol. $PbBr_2$ und (1—N) Mol. KBr 3.48 — 0.001667 + (2.786 + 0.000667 t) N. R. Lorenz, H. Frei u. A. Jabs (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 468). — Aus KBr- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-*Lösung* elektrol. in Kristallen. Man füllt ein U-Rohr unten mit Thon, beschickt den einen Schenkel mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und PbO, den andern mit KBr-Lsg., verbindet beide Schenkel durch einen Bleistreifen und verkittet die Oeffnungen. Die Kristalle entstehen auf dem in die KBr-Lsg. tauchenden Ende des Bleistreifens. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 33; *Traité d'Él.* **2**, (1855) 86). — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. (die gesättigter wss. $PbCl_2$-Lsg. = 0.0194 gesetzt) für $PbBr_2$ in 0.05 Mol./l KBr = 2.0×10^{-3} aus dem Potential $\varepsilon_c = +0.494$ Volt von Pb gegen die Lsg. Cl. Immerwahr (*Dissert., Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 480). — Setzt man etwas konz. KBr-Lsg. zu einem Tröpfchen konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., das auf einem Objektträger mit einem flachen Uhrglas bedeckt ist, so bilden sich drei Arten von Kristallen, skelettartige, Sechsecke (Winkel 64°) und Trichiten

(faserige Nadeln). [Vgl. a. S. 368.] Die erstern werden bei vorherrschendem KBr (oder HBr) bald undurchsichtig unter Umwandlung in Sechsecke [Doppelsalz?]. Bei vorherrschendem $Pb(NO_3)_2$ sind sie beständig, und statt der Sechsecke erscheinen sehr dichte, unregelmäßig verzweigte Büschel äußerst feiner Trichiten [$PbBr_2$?]. Zu ihrer Erzeugung setzt man am besten zu einem Tropfen konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. sehr wenig KBr, kocht und läßt erkalten. Auch die Trichiten zerfallen bei überschüssigem KBr sehr leicht in Sechsecke, wesentlich beschleunigt durch Erwärmen. In verd. Lsgg. erscheint außer den drei Kristallen noch ein bräunlicher Anflug sehr kleiner Sphärokristalle [$PbBr_2$?], der schnell von den folgenden Nadeln aufgezehrt wird. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 339).

A². *Bestimmte Verbindungen.* a) KPb_2Br_5. — Aus 400 g KBr und — 1. 130 g $PbBr_2$, — 2. 150 g $PbBr_2$, — 3. 200 g KBr und 75 g $PbBr_2$ — in 1. 1050, 2. 1250, 3. 1000 ccm Fl. — Quadratische Plättchen, bisweilen 4 oder 5 mm im Durchmesser. Leichte Unterscheidung von den andern Doppelbromiden hierdurch und durch die Lichtempfindlichkeit: Im Tageslicht schnell blaßgrün; bei längerer Einw. oder im unmittelbaren Sonnenlicht blaß schmutzig braun. WELLS (II, 209).

		WELLS.		
	nach	(1)	(2)	(3)
K	4.58	4.75	4.75	4.71
Pb	48.53	49.22	49.11	48.48
Br	46.89	47.03	46.98	46.89
KPb_2Br_5	100.00	101.00	100.84	100.08

b) $K_2Pb_3Br_8$ (?). — Wohl ein mit überschüssigem $PbBr_2$ gemengtes Doppelsalz, BERTHELOT; Gemisch von a) und c, α). WELLS (II, 197). — Man fällt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit KBr oder dampft die Lsg., aus der sich $K_{14}PbBr_{16}$ ausgeschieden hat, so weit ein, daß das KBr in der W.-Menge noch l. sein würde. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 294).

c) $KPbBr_3,xH_2O$. *Kaliumbromoplumbit.* α) *Mit* $^1/_3$ *Mol.* H_2O. — Entsteht unter sehr ähnlichen Bedingungen wie K_2PbBr_4,H_2O, sodaß bei geringen Aenderungen der Konz. und Temp. diese oder jene Verb. sich bilden kann, — und zwar bei 500 g KBr auf — 1. und 2. 130 g $PbBr_2$, — 3. 140 g, — 4. und 5. 120 g — in 1. 950 ccm Lsg., 2. 1050, 3. 900, 4. 1050, 5. 1125 [wohl bei Sommertemp.]. — Farblose glänzende rautenförmige Kristalle, bis 3 mm Durchmesser, leicht von K_2PbBr_4,H_2O zu unterscheiden. Luftbeständig. H_2O geht über H_2SO_4 nicht fort (in 7 Tagen 0.04%), bei 100° sehr langsam. WELLS (II, 208).

				WELLS.		
	nach	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
K	7.95	8.44	8.02	8.60	8.08	
Pb	42.06	41.91	42.71	41.61	42.69	42.61
Br	48.77		48.95	49.16	48.91	
H_2O	1.22	1.29	1.62	1.60	1.14	1.17
$KPbBr_3,^1/_3H_2O$	100.00		101.30	100.97	100.82	

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Man tropft bei 20° gesättigte $Pb(NO_3)_2$-Lsg. unter ständigem Rühren zu einer h. bei 20° gesättigten KBr-Lsg. (von $PbBr_2$ löst sich weniger als von PbJ_2, mehr als von $PbCl_3$) und läßt, wenn sich kein $PbBr_2$ mehr löst, stehen. Die Kristalle erscheinen in einigen Stunden und haben nach mehreren Tagen beträchtliche Größe. [Wohl zwischen Papier abgepreßt.] CH. H. HERTY (*Thesis Johns Hopkins Univ.* 1890; *Am. Chem. J.* 14, (1892) 124 [I]). — 2. Aus der Mutterlauge von α) im Eiskasten. Auch wie α), wenn die Temp. etwas niedriger als Mitte Sommer ist; nicht bei etwa 25°. WELLS (II, 209). — 3. Neben großen Mengen lattenförmiger Kristalle von K_2PbBr_4,H_2O aus

der sd. Lsg. von 7 g $PbBr_2$ in der von 27 g KBr in 40 g Wasser. Ch. H. Herty (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 358 [II]). — Farblose Tafeln. Herty (II). Prismatische Kristalle, einige etwa 10 mm lang und 2 mm im Durchmesser. Meist luftbeständig, bei trockenem Wetter allmählich undurchsichtig. Ueber H_2SO_4 wird etwa $^2/_3$ des H_2O schnell abgegeben. Wells (II, 209). Bei 110° wasserfrei. Herty (I, 108).

		Herty. nach (1)				Wells. (2)		Herty. (3)
K	7.76					8.24	7.90	8.22
Pb	41.06		40.80		40.92	41.23	41.20	40.35
Br	47.61					47.81		47.79
H_2O	3.57	3.53		3.49		3.28	3.64	3.36
$KPbBr_3,H_2O$	100.00					100.56		99.72

d) K_2PbBr_4,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Löwig übersah wohl das H_2O oder entwässerte vor der Analyse. Wells (II, 197). — Konz. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und etwas überschüssigem KBr werden mit einander gemischt, filtriert und verdunstet. — Kleine Oktaeder. Sehr wenig W. löst unzers., mehr scheidet $PbBr_2$ ab. Löwig.

			Löwig.
2K	78	12.90	12.90
Pb	207	34.21	36.38
4Br	320	52.89	50.72
K_2PbBr_4	605	100.00	100.00

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Lösen von $PbBr_2$ in möglichst konz. KBr-Lsgg., und zwar 400 g KBr und a) 70 g $PbBr_2$, b) 90, c) 120, d) 130 in a) und b) 700, c) 800, d) 650 ccm; 500 g KBr und 130 g $PbBr_2$ in e) 850, f) 775 ccm. Wells (II, 207). — 2. Aus der sd. Lsg. von 7 g $PbBr_2$ und 27 g KBr in 40 ccm W. neben wenig $KPbBr_3,H_2O$. Herty (II, 358). — 3. Auch bei Ggw. von etwas PbJ_2 (a) 0.1 g, b) 0.5 g, c) 1.5 g) wie nach (2). [S. a. unter K, Pb, Br und J.] Herty (II, 358). — Glänzende prismatische Kristalle (bis 5 mm Länge und 1 mm Durchmesser), Wells (II, 207); lattenförmige. Herty. Luftbeständig. Verliert über H_2SO_4 sehr langsam H_2O; etwa die Hälfte bei 12stündigem Erhitzen im Dampftrockenschrank, Wells (II, 208); schon bei 110° praktisch sämtliches, Herty (I, 108; II, 359); bei 200° schnell und vollständig. Wells (II, 208).

		Wells.						Herty. (2)	Herty. (3)		
	nach	(1, a)	(1, b)	(1, c)	(1, d)	(1, e)	(1, f)		(a)	(b)	(c)
K	12.55	12.51	12.21	11.89	12.37		12.70	11.95	12.08	12.09	12.21
Pb	33.21	34.25	34.59	34.47	34.50	34.26	33.89	34.75	34.57	34.53	33.99
Br	51.35	51.47	51.21	51.14	51.35	51.40	51.46	50.84	50.94	50.96	50.94
H_2O	2.89	2.50	2.51	2.44		2.61	2.57	2.17	2.35	2.30	2.35
K_2PbBr_4,H_2O	100.00	100.73	100.52	99.94			100.62	99.71	99.94	99.88	99.49

e) $K_{14}PbBr_{16}$ (?). — Wohl ein Gemenge. — Krist. beim Abkühlen zuerst aus dem eingedampften Gemisch verd. $Pb(NO_3)_2$- und KBr-Lsgg. Berthelot.

B. *Blei(2)-Salz mit Brom.* $K_3Pb_2Br_7.Br,4H_2O$. — Man läßt 400 ccm k. gesättigte Lsg. von KBr und $PbBr_2$ über Nacht mit — 1. 20, — 2. 30 ccm Br stehen. Trocknen auf Papier in einer stark mit Br-Dämpfen durchsetzten Atm. — Dunkelbraune Prismen, nach Penfield tetragonal, scharf begrenzt, ohne Mutterlauge-Einschluß. An der Luft unter Abgabe von Br sofort weiß. Im geschlossenen Raum in der Kälte nicht sofort merklich zers. H. L. Wells (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 46, (1893) 190; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 349 [IV]).

	nach		Wells. (1)	(2)
K	9.43	10.33	10.41	10.24
Pb	33.30	32.05	31.90	32.49
Br	51.48	51.96	52.15	52.05
H_2O	5.79		5.59	5.28
$K_3Pb_2Br_8,4H_2O$	100.00		100.05	100.06

C. *Kaliumblei(4)bromid* (?). — Wohl aus $PbBr_2$, Br und überschüssigem wss. KBr nach 10 bis 12 Stdn. in Eis als rotbraune kristallinische Verb., die sich außerhalb der Fl. schnell unter Entw. von Br zers. und einen weißen Rückstand mit $PbBr_2$ und K hinterläßt. H. Friedrich (*Monatsh.* **14**, (1893) 519). So wurde, statt dieser Verb., $K_3Pb_2Br_7.Br,4H_2O$ erhalten. Wells (346).

D. *Kaliumbleinitritbromid* [?]. — S. *Meldrum* unter C, a) auf S. 524.

IV^d. Blei, Kalium und Jod. A. *Kaliumblei(2)-jodide, Kaliumjodoplumbite.* a) *Allgemeines.* — S. a. S. 339, 372, 387. — Aus wss. Lsgg. läßt sich unter den verschiedensten Bedingungen nur $KPbJ_3,2H_2O$ erhalten. I. Remsen (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 85); Ch. H. Herty (*Thesis Johns Hopkins Univ.* **1890**; *Am. Chem. J.* **14**, (1892) 126 [I]; **18**, (1896) 292); H. L. Wells (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 121; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 210 [II]). Bei höherer Temp. bildet sich aus ihm in Berührung mit Lsgg., mit denen es im Gleichgewicht ist, ein Doppelsalz mit wahrscheinlich $^1/_2$ Mol. H_2O von unbekanntem Verhältnis der Bestandteile. F. A. H. Schreinemakers (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 476 [II]). [Vgl. a. unter b, γ).] In Lsgg. dürfte nach Bestt. der Löslichkeit von PbJ_2 in KJ von Balcom [S. 387] das Doppelsalz K_2PbJ_4 oder das Ion PbJ_4'' vorherrschen. R. Abegg u. Fr. Auerbach (*Handb. anorg. Chem.*, Leipzig 1909, III, 2, 667). Dieses (mit 4 Mol. H_2O) bildet sich beim Lösen von PbJ_2 in wss. KJ oder beim allmählichen Zufügen von KJ zu einem Gemenge von PbJ_2 und W. und ist beständig, wenn bei einer bestimmten Temp. die überstehende Fl. bestimmte Mengen KJ enthält. A. Ditte (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1341 [I]). Durch Kochen irgend eines Bleihaloids mit KJ und W. mit stark überwiegendem KJ entsteht $K_4Pb_3J_{10}$; mit unzureichender Menge aus $PbCl_2$ die Verb. $Pb_4Cl_6J_2$ oder $Pb_6Cl_{10}J_2$, aus $PbBr_2$ die Verb. $Pb_3Br_4J_2$; aus PbJ_2 und überwiegendem KCl die Verb. PbClJ. E. Field (*Chem. N.* **67**, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 541 [II]). — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. (die gesättigter wss. $PbCl_2$-Lsg. = 0.0194 gesetzt) für PbJ_2 in 0.05 Mol./l KJ 3.5×10^{-5} aus dem Potential $\varepsilon_c = +0.546$ Volt von Pb gegen die Lsg. Cl. Immerwahr (*Dissert.*, *Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 480). — Bringt man etwas konz. KJ-Lsg. zu einem Tröpfchen konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., das auf einem Objektträger mit einem flachen Uhrglas überdeckt ist, so bildet sich ein Nd. in Form eines Ringes, der innen aus einer dichten Häufung kräftig gelber hexagonaler Täfelchen von PbJ_2 besteht, außen aus Büscheln sehr feiner farbloser Nadeln des Doppelsalzes, die bei fortschreitender Fällung die Sechsecke sehr schnell aufzehren. O. Lehmann (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 239). — Erwärmt man bei dieser Darst. an einer Stelle, an der sich die Nadeln des Doppelsalzes mit den Sechsecken von PbJ_2 gerade im Gleichgew. befinden, so werden die Nadeln sofort dunkel unter Umwandlung in eine dichte, oft undurchsichtige Häufung von Sechsecken. Beim Erkalten bilden sich die Nadeln auf Kosten der Blättchen zurück. Lehmann. — Aus KJ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ elektrol. Kristalle wie bei der Br-Verb. [S. 536]. Becquerel.

b) $KPbJ_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus γ) bei 15° unter 0.5 bis 0.0 mm Dampfdruck an trockener Luft, Schreinemakers (II, 468), oder bei 120°,

Schreinemakers (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 67 [I]), bei 110°. Herty (I, 113). — Hochgelb. Nimmt an feuchter Luft bei 18° W. auf und geht in γ) über, zerfließt dann in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum und scheidet schließlich PbJ_2 ab. Schreinemakers (I, 67).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Ist nur in isomorpher Mischung mit $KPbBr_3,H_2O$ [s. unter K, Pb, Br u. J] bekannt. — Ber. 6.07% K, 32.10 Pb, 59.04 J, 2.79 H_2O. Ch. H. Herty (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 97 [II]).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Hierher ist auch die Verb. von Boullay zu rechnen, in der er nach dem Trocknen über CaO 3.00% H_2O fand, Herty (I, 112); ebenso e, δ). Schreinemakers (II, 467). [S. a. im Anfange von e).] — 1. Gießt man $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in weniger konz. KJ-Lsg., so verwandelt sich der gelbe Nd. bald in die weißen Nadeln der Verb. P. Boullay (*J. Pharm.* 12, (1826) 639; *Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 366). Wird $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zu schwach konz. KJ-Lsg. gefügt, so bildet sich die Verb. nicht; auch nicht, wenn man h. 25- bis 50%ige KJ-Lsg. zu 25%ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. setzt; wohl aber bei 85- bis 125%ig., bei letzterer sofort. a) Man gießt die h. Lsg. von 15 g KJ in 15 ccm W. unter Rühren in die k. gehaltene von 4 g $Pb(NO_3)_2$ in 15 ccm W., saugt ab und preßt zwischen Fließpapier. Herty (I, 110). Erhitzt man die Fl., in der sich die Verb. gebildet hat, so zers. sich diese unter Beibehaltung der Nadelform zu gelbem PbJ_2, verwandelt sich aber beim Erkalten wieder zurück. Boullay; Herty (I, 111). Auch die nach dem Erhitzen abgegossene Fl. liefert beim Erkalten die Verb. Boullay. b) Man gießt (nach der Vorschrift von Boullay für K_5PbJ_7) $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in überschüssige konz. KJ-Lsg. und preßt mehrere Tage zwischen Fließpapier ab. Preßt man nur kurze Zeit und trocknet über CaO, so wird ein Körper mit 25.26 u. 26.04% Pb, 2.99 u. 1.50 H_2O erhalten, der jedenfalls die mit KJ verunreinigte [und wasserärmer gewordene] Verb. ist. Herty (I, 114). c) Man setzt 15 ccm k.-gesättigte KJ-Lsg. zu 10 ccm k.-gesättigter $Pb(NO_3)_2$-Lsg., wobei das zuerst fallende PbJ_2 bald in das weiße Doppelsalz übergeht, und macht den Brei durch mehr KJ-Lsg. beweglich. Herty (I, 116). Man läßt das Gemisch der w. Lsgg. von 4 g $Pb(NO_3)_2$ und 15 g KJ in je 15 ccm W. erkalten, wobei sich das zunächst abgeschiedene PbJ_2 wieder löst, und saugt den Brei fast weißer Nädelchen scharf ab. W. Biltz (*Ber.* 40, (1907) 2182). Aus den w. Lsgg. auch von Schreinemakers (I, 66) dargestellt und zuerst für e, γ) gehalten. [Berichtigung Schreinemakers (II, 467).] Auf elektrol. Wege. Becquerel. — Aus der Mutterlauge von K_5PbJ_7 — 2. nach einigen Tagen, — 3. auf Zusatz von A. Zusatz von W. scheidet zunächst PbJ_2 ab, das bald zu b, γ) wird. Boullay. — 4. Entsteht aus mäßig konz. (k. oder w.) KJ-Lsg. immer durch überschüssiges PbJ_2. Boullay. a) Gibt man w. KJ-Lsg., die bei 20° nicht völlig gesättigt ist, zu stark überschüssigem PbJ_2 unter Rühren, so scheidet sich beim Erkalten der Ueberschuß an PbJ_2 aus, während die Fl. klar bleibt. Am folgenden Tage enthält sie die Verb., die auch dem PbJ_2 am Boden beigemengt ist. Herty (I, 112). b) Nach der Vorschrift von Ditte für $K_2PbJ_4.4H_2O$ in der Wärme. Herty (I, 116). c) Man erhitzt die Lsg., ehe die Verb. ausgeschieden ist, filtriert von dem durch Zers. entstandenen PbJ_2, und läßt abkühlen. Das Netzwerk von Kristallen erfüllt die Fl. fast völlig. Herty (I, 119). d) Man fügt zu h. in der Kälte gesättigter KJ-Lsg. viel PbJ_2, aber nicht bis zur Sättigung, und läßt abkühlen; e) setzt zum Filtrat wenig W. (schwach gefärbte Kristalle der Verb. erscheinen bald und bilden nach kurzem Stehen ein dichtes Netzwerk, durch das die M. fast fest wird); f) verd. weiter, bis die Verb. zers. wird, und rührt bis zum Wiedererscheinen der weißen Kristalle; g) verd. das Filtrat; h) setzt A. zum Filtrat davon. Herty (I, 117). Arbeitet man nach (4, c), trennt nicht von den Kristallen und fügt W. zu, so verschwindet das abgeschiedene PbJ_2 beim Rühren

wieder und macht der Verb. Platz, wenn die Menge des W. nicht zu groß wird. HERTY (I, 118). i) Gemäß Vorschrift von BERTHELOT für $K_2PbJ_4,2H_2O$ aus der Lsg. von PbJ_2 in w. konz. KJ-Lsg. unter etwas wechselnden Bedingungen. HERTY (I, 120). k) Wird die Mutterlauge durch Eis abgekühlt, so krist. lange Nadeln neben beträchtlichen Mengen KJ. Werden beide wieder durch mäßiges Erwärmen gel., so können (k^1) bei bestimmter Temp. erstere allein erhalten werden. Beim Kühlen durch W. schien $K_4Pb_3J_{10},6H_2O$ entstanden zu sein. HERTY (I, 121). Man fügt (k^2) zu 100 ccm der bei 22° gesättigten Mutterlauge, während ihre Temp. von 75° auf 100° steigt, allmählich 17.5 g PbJ_2, läßt abkühlen, zieht die Fl. von den zwischen 14° und 22° ausgeschiedenen Nadeln ab und läßt drei Tage unter einer (bei etwa 18°) Glasglocke stehen. HERTY (I, 122). Man läßt [4, l] 600 ccm h. Lsg. von 75 g PbJ_2 in 450 KJ, [4, m] 280 ccm von 45 g PbJ_2 in 400 KJ erkalten und preßt zwischen Papier. Entsteht unter weit wechselnden Bedingungen. WELLS (II, 210). — 5. Man löst die Verb. in einem großen Ueberschuß k. gesättigter KJ-Lsg. durch Erwärmen und läßt abkühlen. HERTY (I, 118). — 6. Beim Kochen von PbJ_2 mit konz. K_2CO_3 neben $PbCO_3$. [Vgl. Eigenschaften.] BERTHEMOT (*J. Pharm.* **13**, (1827) 311). — 7. Aus $PbBr_2$ und KJ. a) Man setzt zu 100 ccm Lsg. mit 50.82 g KJ 10 g $PbBr_2$, wobei dieses sofort gelb wird (PbJ_2), und rührt, bis nur noch weiße Flocken vorhanden sind, die getrocknet werden. b) Man löst 10 g $PbBr_2$ in 100 ccm der sd. KJ-Lsg. und läßt abkühlen. HERTY (II, 85). — 8. Aus PbJ_2 in gemischter sd. KBr-KJ-Lsg., wenn das Verhältnis J : Br genügend groß ist, z. B. bei 9 g PbJ_2 mehr als 21 g KJ auf 12 g KBr in 41 ccm W. HERTY (II, 100). — 9. Aus $PbSO_4$ und überschüssigem (4 Mol.) KJ bei 130° bis 140° im geschlossenen Rohr. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* **6**, (1876) 462). — 10. Man mischt [vgl. DITTE unter $K_2PbJ_4,4H_2O$] frisch gefälltes $PbCO_3$ mit überschüssiger k. gesättigter KJ-Lsg., wobei in gewöhnlicher Temp. keine Einw. erfolgt, und leitet etwa 20 Min. CO_2 hindurch. HERTY (I, 119). — 11. Eindampfen der Mutterlauge von $KC_2H_3O_2,PbJ.C_2H_3O_2$. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 15).

Weiße seideglänzende luftbeständige Nadeln, BOULLAY, BECQUEREL, HERTY; lichtgelbe feine Nadeln, gewöhnlich sehr klein, bei langsamem Abkühlen bis 2 cm lang, SCHREINEMAKERS (I, 67); nach (4, c) und (4, d) blaßgelb, HERTY (I, 117); nach (4, l) und (4, m) blaßgelbe dünne Nadeln; luftbeständig; verliert im Exsikkator H_2O. WELLS (II, 210). Gibt einen Teil des H_2O beim Stehen über H_2SO_4 oder über CaO ab. HERTY (I, 111). Besteht noch bei 14 mm Dampfdruck der Luft, geht bei 3.6 bis 3.7 mm in ein Doppelsalz $xKJ,yPbJ_2,{}^1/_2H_2O$, bei 0.5 bis 0 mm in α) über. SCHREINEMAKERS (I, 66; II, 468). — Verliert beim Erwärmen etwas H_2O und wird [durch Zers.] gelb, schm. dann zu einer roten Fl., die zu einer gelben M. erstarrt. BOULLAY. Die Abgabe von H_2O beginnt bei 70°; die Verb. wird hellgelb und nimmt beträchtlich an Vol. ab. Bei weiterem Erhitzen verdichtet sich das W. zu Tropfen, die beim Hinunterfallen auf die Verb. sie sofort zers. Wird bei 110° wasserfrei, bei etwa 310° unter Abgabe von J zers. HERTY (I, 113, 108). — W. scheidet PbJ_2 ab [auch HERTY] und löst KJ mit etwas PbJ_2, letzteres in Spuren bei großer W.-Menge. BOULLAY. Reines W. zers. bei allen Tempp. teilweise, bei umso höhern, je kleiner die Menge des W. ist. Beträgt diese 2 Mol. auf 1 Mol. Doppelsalz, so wird dieses bei 207° vollständig zers. Neben Lsg. wird die Verb. bei höheren Tempp. in ein Doppelsalz $xKJ,yPbJ_2,{}^1/_2H_2O$ übergeführt, das bei Ueberschuß von PbJ_2 in der Lsg. wahrscheinlich bei 190°, in Ggw. von überschüssigem KJ vermutlich unweit 170° auftritt. Zwischen 142° und

203° besteht die Verb. neben Lsgg. mit K_2PbJ_4, bei 100° bis 156° neben solchen mit K_3PbJ_5, also allgemein in Lsgg., in denen $KJ:PbJ_2$ umso größer wird, je kleiner $KJ:H_2O$ wird. Höchst wahrscheinlich besitzt weder die Verb. b, γ) noch $xKJ.yPbJ_2,{}^1/_2H_2O$ eine Umwandlungstemp. in die Bestandteile. SCHREINEMAKERS (II, 470, 473, 476). [Ueber seine ältern, auf das Bestehen von $K_2PbJ_4,2^1/_2H_2O$ gegründeten Auffassungen über die Art der Zers. vgl. SCHREINEMAKERS (I, 70, 77).] Wird die Lsg., nachdem sich die Verb. ausgeschieden hat, verdunstet, so verschwinden die Kristalle. Sie treten wieder auf bei Zugabe von W., auch bei weiterm Eindampfen. J. M. TALMADGE (*J. Phys. Chem.* 1, (1897) 493). Die aus den Vers.-Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse gelten [worauf auch TALMADGE hinweist] nur, wenn die Verb. wasserhaltig ist. W. D. BANCROFT (*J. Phys. Chem.* 1, (1897) 786). Im System Doppelsalz + PbJ_2 wird bis 144° die Aufnahmefähigkeit der Lsgg. für das Doppelsalz durch Zusatz von KJ erhöht, wenn PbJ_2 durch Einengen zum Verschwinden gebracht wird. W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 646). Die Zers. durch W. kann zum Nachweis von Spuren W. (Gelbfärbung der fast weißen Verb.) dienen. BILTZ. — Erhitzen mit H_2SO_4 scheidet PbJ_2, dann $PbSO_4$ ab. BOULLAY. Na_2CO_3-Lsg. führt beim Kochen das Pb quantitativ in $PbCO_3$ über. HERTY (I, 116; II, 82). — K. A. wirkt nicht; h. läßt PbJ_2 zurück; beim Erkalten scheidet sich die Verb. ab, während etwas KJ gel. bleibt. BOULLAY. Abs. A. zers. wie Wasser. HERTY (I, 113). — L. in Aceton; aus der Lsg. durch das doppelte Vol. A. fällbar. BILTZ.

Ber. 32.43 % KJ, 67.57 PbJ_2, BOULLAY; 31.23 Pb, 5.43 H_2O. HERTY. Gef.:

	HERTY.											
	nach		(1, a)				(1, b)				(1, c)	
Pb	30.78		30.86		30.82		30.95		30.75		31.20	
H_2O		5.22		5.25		5.24		5.23		5.42		5.39

BOULLAY.				HERTY.							
nach (1)	(2)	(3)		nach (4, a)		(4, b)	(4, c)	(4, d)	(4, e)	(4, f)	(4, g)	(4, h)
KJ 30.25	30.5	31	Pb	30.42	30.28	30.14	30.87	30.75	30.76	30.90	31.01	31.02
PbJ_2 69.75	69.5	69	H_2O			3.38	5.34	5.28	5.13	5.27	5.26	5.15

Nach (1) bis (3) auf wasserfreies Salz umgerechnet. — (4, b) über CaO getrocknet. HERTY (I, 116).

	HERTY.								
	nach	(4, i)		(4, k[1])	(4, k[2])	(5)		(9)	
Pb	30.44	30.18	30.30	30.88	30.56	30.75	31.47		31.45
H_2O	5.15	5.22	5.21	5.33	5.12			5.28	

	WELLS.			HERTY.			
		nach (4, l)	(4, m)	(7, a)		(7, b)	
K	5.91	6.03	6.07			6.19	6.25
Pb	31.23	30.73	30.13	31.43	31.22	31.06	31.05
J	57.43	57.57	56.99			57.56	57.51
H_2O	5.43	5.26	6.04	5.25	5.07	5.27	5.29
$KPbJ_3,2H_2O$	100.00	99.59	99.23			100.18	100.10

Die gef. Zahlen fallen niedriger als die ber. aus, weil die aus KJ reiche Mutterlauge durch Pressen nur unvollkommen entfernt werden kann und ein Waschen nicht angängig ist. HERTY (I, 118).

Gef. 72.94 % PbJ_2; nach Abzug des überschüssigen KJ, ber. aus der Mutterlauge zwischen den Kristallen, korr. 73.58 (ber. 73.53). SCHREINEMAKERS (II, 468; *Fußnote*). — Nach (11) gef. in der ungereinigten Verb. 54.30 % J (ber. 57.46). WHITE.

c) $K_4Pb_3J_{10},xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) [? der H_2O-Gehalt ist im Original nicht angegeben] bei 100°. FIELD (II, 542). — Bildungswärme $4KJ, 3PbJ_2 = -0.50$ WE. BERTHELOT. — Tief orangegelb. Geht an der Luft allmählich in β) über. FIELD.

		Field.				
		(1)		(2)		(3)
K	7.63	8.0				
Pb	30.33	29.9	28.3		29.0	28.5
J	62.04	60.1		61.3		61.5
$K_4Pb_3J_{10}$	100.00	98.0				

(1), (2), (3) beziehen sich auf die Darst. unter β). P.

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Dies ist die Zus. des von Boullay dargestellten Salzes b). Berthelot. [S. a. ds. Handb. 6. Aufl., III, 266.] Ist die mit etwas KJ verunreinigte Verb. b, β). Wells (II, 196). Besteht nicht. Herty (II, 292). — 1. Aus der Lsg. von PbJ_2 in w. konz. wss. KJ nach der Verb. $K_2PbJ_4,2H_2O$ bei tieferer Temp. Bildungswärme + 6.18 WE. Berthelot (*Compt. rend.* 95, (1882) 952; *Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 289). Aus der Mutterlauge der zuerst auskrist. Verb. [$KPbJ_3,2H_2O$] durch Kühlen mit W. und viertägiges Stehenlassen scheidet sich $K_3Pb_2J_7$ oder wahrscheinlicher ein Gemenge von b) mit KJ ab. Herty (I, 121). Man kocht 60 g KJ mit 2 g PbJ_2 und 150 ccm W., filtriert, läßt abkühlen und trocknet auf poröser Platte. Ausbeute nur 4 bis 5 g. Wird das Verhältnis der Bestandteile nicht genau innegehalten, so scheidet sich aus der noch h. Lsg. PbJ_2 ab, das aber beim Abkühlen sich größtenteils mit KJ wieder verbindet. Indessen sind die nach 1 bis 12 Stdn. allmählich erscheinenden Kristalle mit etwas freiem PbJ_2 verunreinigt. Beim Wiedererhitzen zers. sich die Kristalle allmählich, lösen sich, und die vorher beschriebenen Erscheinungen treten wieder auf. Field (II, 541). Wie die NH_4-Verb. [S. 400]. Mosnier. — Unter denselben Bedingungen aus — 2. $PbCl_2$, — 3. $PbBr_2$. Auch aus $PbFl_2$. Das Cl, Br oder Fl verschwindet vollständig. Field. — Blaßgelbe lange Nadeln. Berthelot; Field. Luftbeständig. Bei 100° wasserfrei [siehe α)]. Ll. in W. unter Zers. Field (II, 542). 30 bis 40 T. W. auf 1 T. Salz zers. vollständig. Berthelot. Ll. in KOH und in W., das schwach mit HNO_3 angesäuert ist; mehr HNO_3 spaltet J ab. Field.

			Berthelot.	
K	7.3	7.1	7.2	7.3
Pb	28.8	28.3	28.2	29.2
J	58.9	58.8	58.0	58.0
H_2O	5.0	6.0	6.1	5.3
$KPb_3J_{10},6H_2O$	100.00	100.2	99.5	99.8

Es gibt ein Salz mit noch weniger J (55.4 %). Berthelot.

d) $K_3Pb_2J_7,4H_2O$ (?). — Darst. s. unter c, β). — Gelbe lange Nadeln. — Gef. 27.64 % Pb, 4.87 H_2O (ber. 27.75, 4.83). Herty (I, 121).

e) K_2PbJ_4,xH_2O. — Kann weder nach Berthelot noch Ditte noch unter abgeänderten Bedingungen [s. Darst. (4, b) bis (4, h) unter b, γ)] noch aus b) und einem großen Ueberschuß von KJ [Darst. (5) unter b, γ)] oder aus $PbCO_3$ durch überschüssiges KJ [Darst. (10) unter b, γ)] erhalten werden. Herty (I, 118, 119, 120). Ist eine Mischung von b, γ) und KJ. Wells (II, 196). Aber ähnliche Verbb. sind mit vielen andern Jodiden außer KJ dargestellt worden. Peters.

α) *Wasserfrei.* — Vgl. a. unter β) und γ) sowie unter b). — Man fügt zu einer Lsg. von 1 g $Pb(NO_3)_2$ in 10 ccm W. gesättigte KJ-Lsg., bis der anfangs entstehende Nd. sich wieder löst, läßt einige Zeit stehen und wäscht mit 10 ccm abs. A. das überschüssige KJ fort. F. P. H. Brooks (*Chem. N.* 77, (1898) 191). [S. a. S. 146, unten.] Der A. entwässert. Ditte. — 2. Aus δ) durch Erwärmen. A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1881) 227 [II]). — Fast weiße Nadeln. Brooks. Goldgelb. Ditte. — Zers. sich an feuchter Luft bald unter Gelbfärbung. Ll. in konz. KJ-Lsg.; unl. in A.; swl. in sd. Chloroform. Brooks.

		Brooks			Ditte. I.	Ditte. II.
KJ	42.037	42.145	K	9.83	10.14	10.31
PbJ_2	57.963	57.855	Pb	26.19	26.32	26.46
			J	63.98	64.25	63.49
$2KJ,PbJ_2$	100.000	100.000	K_2PbJ_4	100.00	100.71	100.26

Mittel aus 3 Analysen. Brooks. — I. von Ditte (II) aus dem nach Darst. 1. unter δ), II. (im Original 100.00 addiert) aus dem nach Darst. 2. erhaltenen Salz.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von PbJ_2 in w. konz. KJ-Lsg. in der Wärme [vor c)]. In der Kälte tritt beim Schütteln keine meßbare Erwärmung ein. Bildungswärme 2.31 WE. — Blaßgelb, kristallinisch. W. (30 bis 40 T. auf 1 T. Salz) zers. Berthelot. [Die von Biltz dargestellte Verb. s. unter b, γ).] [Ueber die Existenz in Lsgg. nach Balcom s. bei PbJ_2, S. 387; nach Schreinemakers unter b, γ), S. 542.]

		Berthelot.		
K	9.4	9.9		
Pb	25.0	24.8		24.9
J	61.3	61.0	61.0	61.2
H_2O	4.3	4.5		
$K_2PbJ_4.2H_2O$	100.0	100.2		

γ) *Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O.* — Diese Formel ist statt δ) wahrscheinlich. Schreinemakers (I, 66). Beide kommen der aus w. Lsgg. der Bestandteile abgeschiedenen Verb. nicht zu, sondern b, γ). Schreinemakers (II, 467); Wells (II, 197).

δ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man löst PbJ_2 in stark überschüssiger h. KJ-Lsg., filtriert und läßt erkalten. Setzt man zu PbJ_2 wachsende Mengen KJ-Lsg., so löst es sich zunächst, schwillt von einer gewissen Konz. der Fl. an auf, wird immer blasser und verschwindet. Zu gleicher Zeit füllt sich die Fl. mit einem Filz weißer Nadeln. Dieselben entstehen unter einer gelben Lsg. der Verb., wenn man zu W., in dem PbJ_2 aufgeschwemmt ist, allmählich gepulverters KJ fügt. Damit sich die Verb. nicht wieder zers. kann, muß die überstehende Fl. in 1 l enthalten:

bei t°	5	10	14	20	28	39	41.5	59	67	85
g KJ	140	160	175	204	251	300	316	505	560	738

Ditte (I, 1341; II). — 2. Entsteht sehr bald beim Einleiten von CO_2 in die Aufschwemmung von frisch gefälltem feuchten $PbCO_3$ in überschüssiger konz. KJ-Lsg. Ohne CO_2 scheint es sich nicht zu bilden. Ueberwiegt $PbCO_3$, so entsteht sofort PbJ_2, das aber bald durch $KHCO_3$ wieder zers. wird. Trocknes $PbCO_3$ (Weißbleierz) wird viel schwieriger angegriffen. Ditte (I, 1455; II, 235). [S. a. Darst. 10. von b, γ).] — 3. Einleiten von CO_2 in die Aufschwemmung von PbO_2, aq. [s. a. S. 225] in der Lsg. von stark überschüssigem KJ. Es scheidet sich J ab, löst sich in KJ; das PbO_2 wird blau, grün und macht dann der Verb. Platz, die durch die stark gefärbte Mutterlauge gelb wird. Bei geeigneten Mengen $KHCO_3$ und KJ entsteht $K_2CO_3,K_2PbJ_4,3H_2O$. Ditte (*Compt. rend.* **93**, (1881) 65; II, 246).

Weiße seidenglänzende verfilzte Nadeln. Wird beim Erwärmen unter Verlust des H_2O goldgelb, schm. bei höherer Temp. und gibt dann J ab. W. zers. sofort nach den gewöhnlichen Gesetzen der Dissoziation. Die Lsgg. enthalten, auf 1 l W. bezogen:

t°	Gesamt-KJ	PbJ_2	K_2PbJ_4	freies KJ
5	163			163
10	191			191
14	217	2	3.4	215.6
20	260	9	15.4	253.6
28	325	25	43.0	307.0
39	449	45	77.3	406.7
59	645	188	323	510
67	751	255	438	568
80	1186	731	1276	641

KJ löst ohne Zers., bei gleich bleibender Temp. wachsende Mengen mit zunehmender Konz. Eine 30° bis 40° w. Lsg. läßt Einzelkristalle, eine über 60° w. zusammengehäufte anschießen. $KHCO_3$ führt in $PbCO_3$ über. Abs. A. färbt gelb unter Entwässerung. — Gef. nach (1) 8.57% H_2O, (2) 8.09 (ber. 8.31). DITTE (I; II). [Die andern Bestandteile s. unter α).]

f) K_3PbJ_5,xH_2O. — Ist in den Lsgg. anzunehmen, in denen $KPbJ_3,2H_2O$ zwischen 100° und 156° besteht. SCHREINEMAKERS (II, 473).

g) K_5PbJ_7. — Man gießt $Pb(NO)_3$-Lsg. in überschüssige konz. KJ-Lsg. — Gelbliche seideglänzende Kristalle. — Gef. 64% KJ, 36 PbJ_2 (ber. 64.29, 35.71). BOULLAY.

B. *Kaliumblei(2)-jodide mit Jod.* a) $K_3Pb_2J_7.J,4H_2O$. — Diese Formel ist gemäß der Br-Verb. [S. 538] und den Br-J-Mischkristallen [S. 546] anzunehmen. Stets mit KJ verunreinigt [s. aber b)], indessen nicht mit $KPbJ_3,2H_2O$ oder einer ähnlichen Verb. — Man läßt stehen — 1. 30 g PbJ_2 mit 450 g KJ in Lsg., — 2. 30 g PbJ_2 mit 425 g KJ in 450 ccm; — 40 g PbJ_2 mit 445 g KJ in — 3. u. 4. 470 ccm, — 5. 460 ccm; — 6. 15 g PbJ_2 mit 200 g KJ in 200 ccm. Ausscheidung nach einigen Stdn., bisweilen einigen Tagen. Die KJ-Lsg. muß konz. sein. Pressen zwischen Papier. — Schwarze glänzende, nach S. L. PENFIELD tetragonale, unscharf begrenzte Prismen, bis 2 cm lang und 4 mm breit. Die Endflächen haben gewöhnlich faserige Struktur, als wenn die Kristalle aus zahlreichen kleinen, parallel liegenden bestehen. Luftbeständig. W. und A. zers. sofort; daher nicht auswaschbar. WELLS (IV, 347).

		WELLS.					
		nach (1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
K	7.25	9.31	9.25	9.07	9.21	9.20	9.27
Pb	25.56	22.03	22.30	22.03	21.98	22.13	22.02
J	62.74	64.00		63.98	64.09	64.17	63.84
H_2O	4.45	4.69	4.81	4.89	4.71		
$K_3Pb_2J_8,4H_2O$	100.00	100.03		99.97	99.99		

Die Analysen stimmen beinahe auf die Formel b). WELLS (IV, 348).

b) $K_9Pb_4J_{17}.J_2,10H_2O$. — Ist die richtige Formel der nach a) dargestellten Verb. — Violette Prismen, die wohl kaum mit den Kristallen von WELLS übereinstimmen. A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 97).

C. *Blei(4)-Salz* [?]. — Konnte nicht erhalten werden. Statt seiner entsteht B, a). WELLS.

D. *Kaliumbleinitritjodid* [?]. — S. *Meldrum* unter C, a) auf S. 524.

E. *Blei, Kalium, Jod und Brom.* a) *Mischkristalle der gewöhnlichen Doppelsalze.* — Aus 50 ccm sd. 56%ig. KBr-Lsg., zu der 9 bis 11 g PbJ_2 gefügt sind, krist. weiße Nadeln, die isomorphe Mischungen von $KPbBr_3,H_2O$ und $KPbJ_3,H_2O$ sind; aus der mit 4 bis 6 g PbJ_2 versetzten Lsg. olivengrüne Tafeln (zuweilen in vierstrahligen Sternen), die Gemenge von $PbBr_2$, $KPbBr_3$ und $KPbJ_3$ sind. HERTY (II, 89, 94). Diese scheiden sich auch aus sd. Lsgg. von PbJ_2 in verd. KBr-Lsgg. aus (z. B. 9 g PbJ_2, 27 g KBr, 68 g W.), während konzentriertere (32 g KBr) die vorher erwähnten Nadeln liefern. HERTY (103). Enthalten sd. Lsgg. von $PbBr_2$ in KBr auch nur die geringste Menge PbJ_2, so werden die sich ausscheidenden Kristalle jodhaltig. HERTY (II, 101). Setzt man zu KBr-Lsg. PbJ_2 und $PbBr_2$ und kocht bis zur Lsg. am Rückflußkühler, so erhält man bei einigermaßen erheblichen Mengen PbJ_2 (z. B. 2 g auf 5 g $PbBr_2$ und 27 g KBr in 41 ccm W.) Bündel lattenförmiger Mischkristalle von $KPbBr_3,H_2O$ und $KPbJ_3,H_2O$; bei geringern (1.5 oder 0.5 g PbJ_2 auf 6 g $PbBr_2$) ähnlich gestaltete, aber schlechter ausgebildete von eine Spur

J enthaltendem K_2PbBr_4,H_2O. Herty (357). — Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. entstehen durch ein Gemisch von KBr und KJ nebeneinander $PbBr_2$ und PbJ_2. Die skelettartigen Kristalle des $PbBr_2$ [S. 536] scheinen indeß etwas PbJ_2 aufzunehmen, weil sie zu lichtbrechenden linsenartig gewölbten Blättchen geändert sind. Die Sechsecke [des K-Pb-Bromids] erscheinen als rechteckige Tafeln mit zugeschärften Rändern, häufig auch als achtstrahlige Durchkreuzungszwillinge oder als ausgedehnte gitterartige Zwillingsverwachsungen. Lehmann (340).

b) $K_3Pb_2(Br,J)_8,4H_2O$. *Im besondern* $3KJ,2PbBr_2,Br,4H_2O$. — Wenig J erhöht die Beständigkeit von $K_3Pb_2Br_8,4H_2O$. Aus einer freies Br und J fast im At.-Verhältnis enthaltenden Lsg. krist ein fast völlig beständiges hellrotes Salz. — Durch Zusatz von Br zu konz. KJ-Lsg., die PbJ_2 enthält (nähere Bedingungen unbekannt), entstehen dunkel bronzefarbene Kristalle von der Beständigkeit des Jodids mit $K:Pb:(Br+J):H_2O = 1.57$ (1.55) : 1 (1) : 3.99 (3.99) : 1.83 (—); durch Zugabe von so viel Br, daß sämtliches freies J in BrJ übergeführt ist, rote mit 1.59 (1.61) : 1 (1) : 4.00 (4.00) : 1.82 (1.76); durch Versetzen von 430 g der letzten Mutterlauge mit 31 g Br etwas weniger hellrote mit 1.68 : 1 : 4.16. Mit Ausnahme des etwas zu niedrigen H_2O-Gehalts stimmen mithin die Analysen gut auf die Formel. Wells (IV, 349).

V. Blei, Kalium und Phosphor. *Kaliumbleiphosphate.* A. *Orthophosphat.* $KPbPO_4$. — Aus der Lsg. von PbO in geschm. K_2HPO_4 oder $K_2P_2O_7$. [Vgl. $Pb_2P_2O_7$, S. 415.] — Durchsichtige kristallinische M. aus das Licht depolarisierenden Nadeln. Schmelzbar. Sd. W. verändert. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1335). — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. (die gesättiger wss. $PbCl_2$-Lsg. $= 0.0194$ gesetzt) von Bleiphosphat in $0.05/_2$ Mol./l Na_2HPO_4 im Anfang 1.6×10^{-6}, zu Ende 1.6×10^{-7} aus den Potentialen $\varepsilon_c = +0.556$ und 0.615 Volt von Pb gegen die Lsgg. Cl. Immerwahr (*Dissert., Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01 480).

B. *Pyrophosphate.* a) $K_2Pb_{18}(P_2O_7)_7,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) beim Glühen. — Schm. leicht und erstarrt kristallinisch. — Gef. 72.4% PbO, 24.1 P_2O_5 (ber. 72.7, 24.9). C. N. Pahl (*Ark. Kem. Min.* 2, (1905) Nr. 6, 7).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Beim Kochen des Gemisches nach b, β) entsteht sofort ein Nd., der gewaschen, gepreßt und bei 100° getrocknet wird. — Vierseitige Tafeln. — Gef. 1.3% H_2O (ber. 1.3). Pahl.

b) $K_6Pb_{11}(P_2O_7)_7,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) beim Glühen. — Schm. leicht und erstarrt kristallinisch. Pahl (6).

			Pahl.	
K_2O	7.6		6.8	
PbO	65.7		65.5	65.9
P_2O_5	26.7	28.1	27.5	27.8
$3K_2O,11PbO,7P_2O_5$	100.0		99.8	

Die dritte Probe aus einem β), das nach langem Kochen beim Erkalten der Lsg. krist. war. Pahl (7).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man setzt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. so lange zu dem Gemisch einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit einem K-Salz, das Pb-Salze nicht fällt (z. B. $KClO_3$), bis der Nd. sich nur noch schwierig löst, läßt den nach kurzer Zeit sich ausscheidenden körnigen Nd. einige Zeit in der Lsg. stehen, wäscht, preßt und trocknet bei 100°. — Mkr. Nadeln. — Gef. 3.5 und 4.2% H_2O (ber. 3.5). Pahl (6).

C. *Kaliumbleimetaphosphate* (?). — Aus den Lsgg. gleicher Mol. $Pb(PO_3)_2$ oder $Pb_2(PO_3)_4$ und Alkalichlorid krist. keine Doppelsalze, sondern $Pb(PO_3)_2$. A. Glatzel (*Ueber dimetaphosphors. u. tetrametaphosphors. Salze, Dissert., Würzburg* **1880**, 64, 76).

VI. Blei, Kalium und Kohlenstoff. A. *Sauerstoffverbindungen.* a) *Kaliumbleicarbonat.* $K_2Pb_2(CO_3)_3$. — 1. Aus $PbO_2,3H_2O$ [vgl. S. 225], KJ und überschüssigem $KHCO_3$ beim Einleiten von CO_2. Sehr schnelle Umwandlung. — 2. Zers. der Jodidcarbonate mit $KHCO_3$, namentlich in der Wärme; z. B. allmähliches Erhitzen der Fl., in der $K_2CO_3,K_2PbJ_4,3H_2O$ entstanden ist. — Gelblichweißes kristallinisches Pulver. A. Ditte (*Compt. rend.* **93**, (1881) 65, 67 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 247 [III]). — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. [vgl. Phosphat, S. 546] zu Ende 1.2×10^{-9} aus dem Potential $+0.677$ Volt. Immerwahr.

			Ditte.	
		nach	(1)	
K	11.57	11.32		12.36
Pb	61.72	61.32		61.23
CO_2	19.76	19.89		19.66
O	6.95			
$K_2Pb_2(CO_3)_3$	100.00			

b) *Kaliumbleiacetate.* b[1]) *Basisch.* $4KC_2H_3O_2,2PbO.Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Tropft man unter Schütteln wss. KOH, D. 1.06, zu sd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., D. 1.25 bis 1.30, so entsteht längere Zeit kein bleibender Nd., bis plötzlich die Fl. zu einem weißen Brei der Verb. gesteht. Taddei (*Raccolt. fis.-chim. ital.* **2**, 562; *J. B.* **1847/48**, 548).

b[2]) *Normal* (?). $K_2Pb(C_2H_3O_2)_4$ (?). — Entsteht wahrscheinlich zunächst aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (Ueberschuß) und K_2SO_4 bei 25°. J. J. Fox (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 880).

c) *Kaliumbleioxalat.* $K_2Pb(C_2O_4)_2,2^1/_2H_2O$. — 1. Aus neutraler Pb-Lsg. und überschüssigem (der dreifachen Menge) $K_2C_2O_4$. M. A. von Reis (*Ber.* **14**, (1881) 1174). — 2. KHC_2O_4-Lsg. wird mit $Pb(OH)_2$ digeriert. Wenzel. — Kleine Nadeln. Luftbeständig. Alkalien zers. Wenzel. — Gef. 18.40% K_2O, 44.01 PbO, 28.44 C_2O_3, 8.95 H_2O, Summe 99.80 (ber. 18.54, 44.18, 28.41, 8.87). von Reis.

d) *Kaliumbleitartrate.* $KPbH_3C_4O_6$ *und basische* [?]. — [S. a. S. 485/6]. — 1. Bei mehrtägigem Digerieren von 5 T. PbO mit der Lsg. von 2 T. $K_2H_4C_4O_6$ in gelinder Wärme bildet sich eine Gallerte der [welcher?] Verb. Karsten (*Scher. J.* **5**, (1801) 594). Beim Kochen gehen bis $1^1/_4$ Mol. PbO auf 1 Mol. $K_2H_4C_4O_6$ in Lsg. [Vgl. S. 194.] Aus der klaren Lsg. fällt A. Gemenge von basischem Bleitartrat mit $K_2H_4C_4O_6$. L. Kahlenberg u. H. W. Hillyer (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 94, 96). — 2. Kochen von PbO mit $KH_5C_4O_6$. Thénard (*Ann. Chim.* **38**, (1801) 30; *Scher. J.* **8**, (1802) 630). — 3. Lösen von $PbH_4C_4O_6$ in der äq. Menge KOH. Kahlenberg u. Hillyer. Bei frisch gefälltem, das in W. aufgeschwemmt ist, ist etwas mehr als 1 Mol. KOH nötig. L. Kahlenberg (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 584). Man mischt 10 ccm der Lsg. von 2 g-Mol. Weinsäure in 1 l mit 20 ccm der von 1 g-Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 1 l und löst den Nd. in 21.23 ccm KOH, von der 12.58 ccm 10 ccm Weinsäure neutralisieren. Kahlenberg (581). Die Lsg. ist dieselbe wie die nach (1), wenn in beiden Fällen dieselben Mengen Pb, K und $H_6C_4O_6$ genommen werden. Kahlenberg u. Hillyer (99, 108). — 4. Setzt man zu der Lsg. eines anorganischen Bleisalzes einen starken Ueberschuß von Kaliumtartrat und fügt nun KOH zu, so entsteht ein Nd., der sich löst, ehe Alkalinität erreicht ist. Beginnt diese gegen Phenolphthalein, so ist KOH : Pb = 1.03 : 1, bei voller Alkalinität 1.27 : 1. Sp. U. Pickering (*J. Chem. Soc.* **109**, (1916) 237). — Nach (2) unl.; Alkalihydroxyde und Sulfate zers. nicht. Thénard.

Lösungen mit Rechts-Tartrat. — Die Rechtsdrehung von $K_2H_4C_4O_6$-

Lsg. mit $^1/_2$ g-Mol./l nimmt beim Lösen von PbO zunächst ab, dann zu. Die verdünnter Lsgg. wird durch PbO immer kleiner und geht durch Null in Linksdrehung über. Diese ist besonders stark in der Lsg. von $PbH_4C_4O_6$ in der möglichst kleinen Menge KOH. KAHLENBERG (597, 601). — In der Lsg. von $KOH : PbH_4C_4O_6$ möglichst nahe $= 1 : 1$ Mol. (der von $PbH_4C_4O_6$ in 63.19% der Menge KOH, die zum Neutralisieren der zur Darst. des $PbH_4C_4O_6$ verbrauchten Menge Weinsäure nötig gewesen wäre) sind, da die Gefrierpunktserniedrigungen scheinbare Mol.-Geww. von 328 bis 400 ergeben, Doppelmol., und zwar das komplexe Anion $\{[CO_2.(HCOH)_2.CO_2Pb]_2O\}''$. Dieses ist bei größerer Verd. hydrolytisch gespalten, denn die mol. Leitfähigkeit μ ist bei 1 g-Mol. Verb. (bezogen auf $PbH_4C_4O_6$) in v l:

v	3.494	5.540	7.586	16.47	63.02	241.1	922.5
μ	75.4	81.5	87.2	105.5	146.1	187.2	243.2

Die Fl. reagiert gegen Lackmus stark alkal., ehe 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Tartrat kommt, hat aber einen sehr geringen alkalimetrischen Gehalt. KAHLENBERG (584, 586, 590). Sie enthält so viel $[OH]'$ wie $^1/_{2560}$ n. KOH. Dagegen weist die Lsg. mit $KOH : PbH_4C_4O_6 = 2 : 1$ Mol. so viel $[OH]'$ wie $^1/_{50}$ n. KOH auf. Das zweite KOH-Mol. ist mit dem Weinsäurerest verbunden. KAHLENBERG (592).

Links-Tartrat-enthaltende Lsgg. zeigen etwa dieselben Drehungen wie die Rechtssalz aufweisenden. KAHLENBERG (602).

B. *Stickstoffverbindungen.* a) *Kaliumbleicyanide* [?]. — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. (die gesättigter wss. $PbCl_2$-Lsg. $= 0.0194$ gesetzt) von $Pb(CN)_2$ in 0.05 Mol./l KCN zu Anfang 2×10^{-6}, zu Ende 1.8×10^{-10} aus den Potentialen $\varepsilon_c = +0.582$ und 0.702 Volt von Pb gegen die Lsgg. CL. IMMERWAHR (*Dissert.*, *Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 480).

b) *Kaliumbleinitritacetat* [?]. — S. *Meldrum* unter C, a) auf S. 524.

C. *Schwefelhaltige Verbindungen. Kaliumbleirhodanide.* a) $KPb(SCN)_3$. — 1. Man löst 5 g $Pb(SCN)_2$ in der sd. konz. Lsg. von 30 g KSCN, läßt erkalten und trocknet zunächst sorgfältig auf Papier, darauf an der Luft. — 2. Aus der h. Lsg. von 5 g $Pb(SCN)_2$ in der schwach verd. Mutterlauge von (1). — Weiße glänzende kleine Kristalle (gewöhnlich weniger als 1 mm Durchmesser). Luftbeständig. W. zers. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 258). — $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. [vgl. B, a)] von $Pb(SCN)_2$ in 0.05 n. KSCN 2.0×10^{-3} aus ε_c — 0.494 Volt. IMMERWAHR.

		WALLBRIDGE. nach (1)	(2)
K	9.31	9.56	
Pb	49.27	48.48	50.50
SCN	41.42	41.15	40.57
$KPb(SCN)_3$	100.00	99.19	

WALLBRIDGE bei WELLS.

b) $K_6Pb(SCN)_8.2H_2O$. — 1. Man läßt die Mutterlauge von (2) nach a) nahezu 2 Wochen bei gewöhnlicher Temp. an der Luft stehen. — 2. Aus der Lsg. von 50 g KSCN und 3 g $Pb(SCN)_2$ in wenig h. W. bei mehrtägigem Verdunsten in gewöhnlicher Temp. — Weiße undurchsichtige prismatische Kristalle (von etwa 1 mm Durchmesser und mehreren mm Länge), gewöhnlich zu einem eigentümlichen Netzwerk auf dem Boden des Gefäßes verwachsen. Luftbeständig. WELLS (259).

		nach	Wallbridge. (1)	Wells. (2)
K	24.91		24.80	
Pb	21.98		22.20	22.02
SCN	49.28		49.07	49.09
H_2O	3.82		3.50	
$K_6Pb(SCN)_8,2H_2O$	99.99		99.57	

D. *Jodhaltige Verbindungen.* D[1]. *Kaliumbleijodidcarbonate.* a) *Normal.* K_2CO_3,K_2PbJ_4,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Aus β). — Gelb. — Gef. 16.66 % K, 23.21 Pb, 54.17 J, 4.76 CO_2 (ber. 16.73, 22.31, 54.50, 4.72). Ditte (III, 246).

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Einleiten von CO_2 in die Aufschwemmung von $PbO_2,3H_2O$ [vgl. dieses, S. 225] in stark überschüssiger KJ-Lsg. [s. a. $K_2PbJ_4,4H_2O$, S. 544], Ditte (III, 246); in die Mischung von $PbO_2,3H_2O$ mit geeigneten Mengen KJ und $KHCO_3$. Ditte (II, 65). — Weiße glänzende Nadeln. Erhitzen verjagt das H_2O und färbt gelb. W. zers. Beim Erhitzen in der Mutterlauge entweicht CO_2, dann bilden sich, wenn infolge des Erhitzens die Menge des KJ nicht mehr zur Verhütung der Zers. des K_2PbJ_4 genügt, gelbe Flitter [von PbJ_2], und diese gehen schließlich in $K_2Pb_2(CO_3)_3$ über. Ditte (III). Verdünnte Säuren zers. in CO_2 und PbJ_2. Ditte (II; III). — Gef. 5.88 % H_2O (ber. 5.48). Ditte (III).

b) *Basisch. Kaliumbleioxyjodidcarbonate.* b[1]) K_2CO_3,Pb_2OJ_2,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Aus der dunkelbraunen Schmelze von β) beim Erkalten. — Goldgelb. Ditte (II, 65; III, 244).

	nach	Ditte. (1)	(2)	(3)	
K	9.46	9.41	9.08	9.29	9.21
Pb	50.48	50.67	50.51	50.70	51.05
O	3.91				
J	30.82	29.89	30.43	31.27	31.41
CO_2	5.33	5.35	5.24	5.07	5.48
$K_2Pb_2OJ_2CO_3$	100.00				

(1), (2), (3) beziehen sich auf die Darstt. nach β).

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Aus $PbO_2,3H_2O$ [S. 225] und KJ-Lsg. — 1. an der Luft in einigen Tagen, schneller — 2. in Ggw. einiger Blasen CO_2 oder — 3. einer sehr kleinen Menge K_2CO_3 oder $KHCO_3$. Bei zu viel CO_2 oder $KHCO_3$ entsteht $3K_2CO_3,2Pb_2OJ_2,2H_2O$. — Weiße, schwach gelbliche Nadeln. Erhitzen verjagt das H_2O, färbt goldgelb und schm. dann [s. unter α)]. Verd. Säuren entwickeln CO_2, lösen das PbO und beim Erhitzen auch das zurückbleibende Jodid. Ditte (*Compt. rend.* 92, (1881) 1454 [I]; II, 64, 65; III, 245). — Gef. nach (1) 4.47 % H_2O, (2) 3.75, (3) 4.06 u. 3.78 (ber. 4.18). Ditte (III).

b[2]) $3K_2CO_3,2Pb_2OJ_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β). — Gef. 13.19 % K, 46.26 Pb, 29.02 J, 7.47 CO_2 (ber. 13.10, 46.58, 28.44, 7.39). Ditte (III, 245).

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Bei Darst. 2. und 3. von b[1], β), wenn die Menge des CO_2 oder $KHCO_3$ einen, im übrigen sehr kleinen Betrag überschreitet. — Gelbe glänzende Flitter. Ditte (II, 65; III, 245). Durch das in der Fl. enthaltene J oft grün getönt. — Gef. 2.25 % H_2O (ber. 1.97). Ditte (III).

D[2]. *Kaliumbleijodidacetate.* a) *Kaliumacetat-Bleijodidacetate.* a[1]) $KC_2H_3O_2$, $2PbJ(C_2H_3O_2),3H_2O$ [?]. — Formel wahrscheinlich ungenau. White. — Man trägt allmählich 1 Mol. PbJ_2 in die sd. wss. Lsg. von 2 Mol. $KC_2H_3O_2$ ein, kocht bis zur vollständigen Lsg. und bis die orangefarbene Fl. plötzlich äußerst schwach gelb wird, erhitzt die strohgelbe amorphe M., zu der die Fl. mit

beginnender Abkühlung gesteht, einige Min. mit der 12fachen Menge abs. A., dekantiert in eine Kristallisierschale, läßt unter einer Glocke über CaO stehen, filtriert ebendort durch ein getrocknetes und mit abs. A. gewaschenes Filter und trocknet nach dem Abtropfen in der Leere. Ziemlich große Ausbeute. — Perlmutterweiße stark glänzende Blättchen. Wird an feuchter Luft gelb unter teilweiser Ausscheidung von PbJ_2. Im Röhrchen bei 140° unverändert, von 180° ab schwach gelb und klebrig. W. zers. bei gewöhnlicher Temp. sofort in $KC_2H_3O_2,PbJ_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$; konz. H_2SO_4 in J, $CH_3.CO_2H$, K_2SO_4 und $PbSO_4$. Sll. in h. abs. A. und in wasserfreiem Aethylacetat; aus den Lsgg. beim Abkühlen kristallinisch. Methyl-, Aethyl- [gewöhnlicher] und Amylalkohol sowie Ameisen- und Essigsäure zers. D. Tommasi (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, (1872) 168; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 337).

a²) $KC_2H_3O_2,PbJ(C_2H_3O_2)$. — Man trägt frisch bereitetes PbJ_2 in kleinen Anteilen in die sd. ziemlich konz. Lsg. von $KC_2H_3O_2$ in 50- bis 60 %ig. A. so lange ein, wie es sich noch ziemlich schnell löst, läßt in teilweiser Leere abkühlen, löst die fast feste M. in h. A. und verfährt weiter wie beim NH_4-Salz [S. 501]. Ein vollständiges Fortwaschen des $KC_2H_3O_2$ ist unmöglich, weil sich die Kristalle der Verb. auf dem Filter fest zusammenlegen und sich feucht leicht zers. Dagegen ist die Darst. viel leichter als die des Na-Salzes. Bei Ggw. von stärkerm A. wird weniger PbJ_2 gel. Essigsäure scheint schädlich zu wirken. Die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen $KPbJ_3,2H_2O$ ab. — Perlweiße Blättchen. — Verliert beim Erhitzen im Vakuum-Luftbad nicht an Gew. Bleibt im Schmelzrohr zunächst ungeändert, wird bei 205° schwach gelb und beginnt zu sintern, schm. bei 208° bis 208.5° ziemlich scharf ohne Zers. zu einer strohgelben Fl., die zu einer weißen kristallinischen M. erstarrt. — W. zers. langsamer als das NH_4-Salz; abs. A. in mehreren Tagen so gut wie nicht. Die h. Mutterlauge von der Darst. löst sehr viel weniger als beim Na-Salz. J. White (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 13, 21).

	Berechnet	White. Gefunden I.		II.	
K	7.97	9.43	9.50	9.29	
Pb	42.14	41.42	41.62	41.50	41.48
J	25.84	25.81	25.78	25.75	
C	9.77			10.67	10.71
H	1.23			1.21	1.23

I. und II. von zwei verschiedenen Darstt. — Die hohen gef. Werte für K und C sowie der etwas zu niedrige für Pb rühren wahrscheinlich von etwas anhaftendem $KC_2H_3O_2$ her, wenn nicht von einem fehlerhaften Verf. der Analyse. White (15).

b) *Mit überschüssigem Jod.* b¹) $3KJ,6J,5Pb(C_2H_3O_2)_2$. *Kaliumtrijodid-Bleiacetat.* — Das überschüssige J ist nicht sicher, aber wahrscheinlich an KJ gebunden. — S. a. b²). — Man mischt die Lsgg. von 30 g KJ und 50 g J sowie von 40 bis 100 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in je 250 ccm verd. A. (1 : 1), setzt 20 ccm Eisessig zu, filtriert von etwas PbJ_2 ab, dunstet über H_2SO_4 ein und preßt gut zwischen Fließpapier. Die Darst. mit geringern oder größern Mengen $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gelingt nicht. Der A. kann auch weniger verd., sogar nur durch das H_2O des Acetats, sein. Mischt man sd. Lsgg., so nimmt man statt 500 nur 200 ccm Lösungsmittel. Der Eisessig kann fehlen, wirkt aber günstig. Beim Abkühlen h. Lsgg. werden die Kristalle kleiner und wachsen zu Krusten ineinander. — Schwarze, auf vier Flächen deutlich metallglänzende Würfel, meist zu fast viereckigen flachen Platten zusammengewachsen. Ziemlich luftbeständig. H. L. Wells (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 305).

	Wells.												
K	4.07	4.01	4.33	4.32	4.07	4.59	4.20	4.40	4.15	4.42	3.93	3.97	3.94
Pb	35.87	35.51	36.24	35.83	35.29	36.21	35.43	35.65	35.35	34.80	34.85	34.72	34.33
J	39.62	37.50	36.16	36.01	37.78			36.49			37.92	39.26	39.83
C	8.31										9.14	9.17	8.77
H	1.04										1.39	1.41	1.31
O	11.09										12.77	11.47	11.82
$K_3Pb_5J_9(C_2H_3O_2)_{10}$	100.00											100.00	

Die 12 Proben sind durch Verdunsten von 6 verschiedenen Lsgg. erhalten. Wahrscheinlich ist keine, da die Kristallisation immer aus einer konz. Lsg. erfolgte, völlig rein gewesen; das Material der drei letzten Analysen jedenfalls reiner als das der andern. Die gef. Zahlen stellen die Formel nicht völlig sicher, aber mit Wahrscheinlichkeit fest. Wells.

b[2]) $K_6Pb_8J_{17}C_{36}H_{54}O_{28}$ [?]. — Die Verb. ist wohl dieselbe wie b[1]). Wahrscheinlich ist die J-Best. falsch. Wells. — Man gibt die gesättigte Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in sd. A. zu der stark alkoh. Lsg. von KJ_3, filtriert schnell von etwas PbJ_2 ab und läßt abkühlen. Aus wss. Lsg., die auch Piffard (*Z. Chem.* **1861**, 151) und Dosios u. Weith (*Z. Chem.* **1869**, 379) untersuchten, ohne die Natur der Verb. zu erkennen, fällt ein Nd., der nach dem Abpressen zwischen Fließpapier ein dunkel purpurfarbenes Pulver darstellt, aber sich beim Waschen zers. — Dunkle kleine, gewöhnlich zusammengehäufte vierseitige Prismen oder verlängerte Würfel. Durch Umkrist. aus h. A. und allmähliches Verdunsten der Mutterlauge ziemlich große Einzelkristalle mit sechs Flächen, von denen zwei gegenüber liegende dunkel purpurfarben, die 4 andern grünlichgolden reflektieren; fast metallglänzend. Pulver dunkelbraun. D. in verd. H_2SO_4 3.084. Nicht zerfließlich; riecht nach J und verliert an der Luft den Glanz. Die Kristalle färben W. schwach braun, behalten ihre Gestalt, verlieren den Glanz und werden matt bräunlich. Langsam l. in den k. gesättigten Lsgg. von NH_4Cl, KJ und $(NH_4)C_2H_3O_2$. Allmählich l. in k. verd. A., schneller in heißem. G. S. Johnson (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 189).

			Johnson.		
					Mittel
6K	234.6	4.71	4.69	4.65	4.67
8Pb	1656	33.23	33.25	33.14	33.19
17J	2159	43.32	43.47	43.28	43.37
36C	432	8.67	8.67	8.59	8.63
54H	54	1.08	1.11	1.1	1.11
28O	448	8.99			
$K_6Pb_8J_{17}C_{36}H_{54}O_{28}$	4983.6	100.00			

D[3]. *Kaliumjodid-Benzamidperjodid mit Bleijodid.* $[KJ(C_6H_5CONH_2)_3.J_2]_6PbJ_2$. — Man mischt in 15 ccm W. 1.5 g PbJ_2 und 5 g KJ, fügt zum hellgelben Nd. je 10 g Benzamid und J, schm. auf dem Dampfbade, läßt erkalten, trocknet möglichst vollständig, löst in viel J enthaltendem Ae., krist. auf Zusatz von Benzol und krist. um. — Graugrüne Haare. — Gef. 4.30% K, 3.96 Pb, 30.14 wirksames J, 49.26 Gesamt-J (ber. 4.55, 4.01, 29.54, 49.22). F. J. Moore u. K. M. Thomas (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1936).

Blei und Rubidium.

A. *Blei, Rubidium und Schwefel.* a) *Rubidiumblei(4)-sulfat* $Rb_2Pb(SO_4)_3$. — Wie die NH_4-Verb. [S. 313]. Elbs u. Fischer.

b) *Rubidiumbleithiosulfat.* $Rb_4Pb(S_2O_3)_3,2H_2O$. — Man löst PbS_2O_3 in w. konz. $Rb_2S_2O_3$-Lsg. (ziemlich leicht), läßt erkalten, saugt den bald ent-

stehenden Kristallbrei ab, wäscht mit W. und trocknet mit A. und Ae. — Weiße lange verfilzte Nadeln. Gleicht dem K-Doppelsalz [S. 528]. K. W. löst wenig und zers. allmählich zu PbS, das grau färbt. – Gef. 36.80% Rb, 22.25 Pb (ber. 36.94, 22.47). J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1358).

B. *Rubidiumblei(4)-fluorid.* Rb_2PbFl_6. *Rubidiumhexafluorplumbat.* — Man läßt die gemischten Lsgg. von 1 g $Pb(C_2H_3O_2)_4$ und 1.5 g Rb_2CO_3 in k. HFl einige Tage stehen, saugt ab, wäscht mit Eisessig und trocknet zwischen Fließpapier. Im Exsikkator aufzubewahren. — Nach R. SCHARIZER tafelartig entwickelte sechsseitige Säulen, rhomboedrisch, optisch einachsig negativ; a : c = 1 : 0.7884, ber. aus {10$\bar{1}$0} : {10$\bar{1}$1} = 48° 3'. [S. die Cs-Verb.] — Gef. 34.42% Rb, 42.78 Pb (ber. 34.73, 42.10). A. SKRABAL u. J. GRUBER (*Monatsh.* **38**, (1917) 22, 24).

C. *Rubidiumbleichloride.* C[1]. *Pb*^{II}*-Verbindungen.* a) *Das System* und *Allgemeines.* — In *Schmelzen* sinkt der Erstarrungspunkt von $PbCl_2$ (496°) durch Zugabe von RbCl bis zum eutektischen Punkte I mit 24 Mol.-% RbCl bei 410° und steigt dann wieder. Graphische Extrapolation ergibt bei 423° ein flaches der Verb. $RbPb_2Cl_5$ entsprechendes Maximum. Das Eutektikum ist selbst bei starker Vergrößerung schwer in seine Bestandteile aufzulösen. Es umgibt bis 24 RbCl primär ausgeschiedene Gitterkristalle von $PbCl_2$, zwischen 24 und 33 ⅓ RbCl Blättchen von $RbPb_2Cl_5$. Merkliche Mischfähigkeit ist nicht vorhanden. Die Erstarrungskurve fällt dann bis zum eutektischen Punkte II mit 39 Mol.-% RbCl bei 407°, steigt hierauf wieder zu einem schärfern, der Verb. $RbPbCl_3$ zukommenden Maximum bei 440°, sinkt zu dem eutektischen Punkte III mit 59 Mol.-% RbCl bei 414° und steigt schließlich stark. Auf diesem Ast bildet sich zunächst bis zu einem ausgesprochenen Knick bei 66 ⅔ Mol.-% RbCl (auch das Ende der eutektischen Graden II liegt bei dieser Konz.) und 448°, wo die Haltezeit am längsten ist, die Verb. Rb_2PbCl_4 ohne Umsetzung, während sie bei höhern Konzz. von RbCl durch Einw. von primär ausgeschiedenem RbCl auf die fl. Phase entsteht. Die Schmelzen mit 50 und 55 RbCl geben bei der Abkühlung unter 440° noch zwei sich stark ändernde Haltezeiten zwischen 310° und 260°. Beim Erhitzen treten solche nur bei etwa 320° auf. Die optische Unters. der Schmelze mit 50 RbCl ergibt bei Erhöhung der Temp. über 300° Uebergang der doppelten in einfache Brechung, beim Abkühlen den umgekehrten Vorgang, zuweilen 20° bis 30° tiefer. Der Schliff der Schmelze mit 36 RbCl zeigt Blättchen von $RbPb_2Cl_5$, der mit 40 und 45 RbCl gerundete Kristalle von $RbPbCl_4$ als primäre Ausscheidungsprodd. Bei 36 bis 45 RbCl erscheint B. von Mischkristallen ausgeschlossen, weil das Eutektikum II mit gut ausgebildeter streifiger Struktur in großer Menge vorhanden ist. Auch $RbPbCl_3$ und Rb_2PbCl_4 sind krist. merklich nicht mischbar. Bei 55 RbCl sind primär ausgeschiedene Kristalle von $RbPbCl_3$, bei 60 RbCl vereinzelte Kristalle von Rb_2PbCl_4 in das Eutektikum III eingelagert, das $RbPbCl_3$ und Rb_2PbCl_4 in grob-fächerförmiger Anordnung zeigt. Die Schliffe der Schmelzen mit 71 bis 90 RbCl zeigen einfach brechende Kristallskelette von RbCl umgeben von dem optisch anisotropen Rb_2PbCl_4. K. FREIS (*Kristallogr. u. therm. Unterss. von Systemen aus* $PbCl_2$ *u. Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 783). [Dieselben Hauptangaben auch bei TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 204, 211.] — In den aus dem Schmelzfluß erhältlichen Verbb. $TlCl,2PbCl_2$ und $3TlCl,PbCl_2$ kann Tl durch Rb ohne Aenderung des Kristallisationstypus ersetzt werden. E. KORRENG (*N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 51).

Aus *Lösungen* läßt sich Rb_4PbCl_6, wohl wegen der Schwerlöslichkeit des RbCl, nicht darstellen. Sehr leicht ist $RbPb_2Cl_5$ zu gewinnen. Die Salze enthalten weniger H_2O oder verlieren es leichter als die K-Verbb.

H. L. WELLS (*Am. J. sci. Sill.* [3] 46, (1893) 34 [I]; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 131 [II]).

b) $RbPb_2Cl_5$. — 1. Aus dem Schmelzfluß [vgl. unter a)] bei 33 1/3 Mol.-% RbCl und 423°. TREIS (785). — 2. Aus der h. Lsg. von $PbCl_2$ in der verd. von RbCl in ziemlich weiten Grenzen. WELLS (II, 128). — 3. Wie die (NH_4)-Verb. [S. 360], wenn nicht über 1.5 g des Gemischs der Bestandteile in die inkongruente Lsg. gebracht werden. Sonst kristallisieren Gemenge mit RbCl. RIMBACH u. FLECK (155). — Nach (1) dünne stark fettglänzende Blättchen, positiv doppelbrechend, zweiachsig, mit kleinen Winkeln der optischen Achsen und deutlicher Dispersion $v < \rho$, wahrscheinlich rhombisch und isomorph mit KPb_2Cl_5. TREIS. Nach (2) kleine prismatische Kristalle, gewöhnlich nahezu parallel Seite an Seite gelagert. WELLS. Schm. ohne Zers. bei 423°. TREIS.

		WELLS.		RIMBACH u. FLECK.	
Rb	12.63	13.09	12.68		
Pb	61.15	60.57	61.05	59.09	59.06
Cl	26.22	26.19	26.29	26.20	26.03
$RbPb_2Cl_5$	100.00	99.85	100.02		

Ber. 61.35 % Pb. RIMBACH u. FLECK.

c) $RbPbCl_3$. — Aus dem Schmelzfluß [vgl. unter a)] bei 50 Mol.-% (30.31 Gew.-%) RbCl. — Enantiotrop-dimorph; über 310° regulär, bei tieferen Tempp. doppelbrechend und wahrscheinlich rhombisch. Schm. ohne Zers. bei 440°. TREIS (785).

d) Rb_2PbCl_4,xH_2O. d[1]) *Wasserfrei.* — 1. Aus den an RbCl reichen Schmelzen [vgl. unter a)] bei 448° durch unmittelbare Ausscheidung oder Umsetzung. TREIS (788). — 2. Durch Schmelzen von Rb_2PbCl_6. H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Ann.* 294, (1896) 71). — Nach (1) weiße feine Nadeln in den Drusenräumen der erstarrenden Schmelze mit schwacher positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung im Schliff, zweiachsig mit großem Winkel der optischen Achsen und schwacher Dispersion, wahrscheinlich rhombisch und isomorph mit K_2PbCl_4. TREIS (789). Die leichtfl. Schmelze nach (2) erstarrt zu einer weißen großstrahligen Kristallmasse. ERDMANN u. KÖTHNER. Schm. bei 448° unter Zers. in fl. $PbCl_2$ und krist. RbCl. TREIS.

d[2]) *Mit 1/2 Mol. H_2O.* — Aus der h. Lsg. von $PbCl_2$ in kalt fast gesättigter RbCl-Lsg. — Farblose durchsichtige dünne flache Prismen. Behalten ihren Glanz an der Luft. Verliert bei 100° in 12 Stdn. etwa 25% des H_2O; sämtliches schnell bei 200°. WELLS (II, 128).

		WELLS.	
Rb	32.39	29.62	29.85
Pb	39.20	41.41	41.75
Cl	26.90	26.73	26.84
H_2O	1.51	2.29	2.01
$Rb_2PbCl_4,1/2H_2O$	100.00	100.06	100.45

e) Rb_4PbCl_6 (?). — Unter den seiner B. entsprechenden Bedingungen entstand $RbPb_2Cl_5$ [s. dieses]. RIMBACH u. FLECK.

C[2]. *Pb^{IV}-Verbindung.* Rb_2PbCl_6. *Rubidiumplumbichlorid, Rubidiumchlorid-Bleitetrachlorid, Rubidiumhexachloroplumbeat.* — Rb-Salze geben mit $PbCl_4$-Lsgg. einen wl. Nd. H. ERDMANN (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 23). — Man trägt — gemäß der Vorschrift von FRIEDRICH für das entsprechende NH_4-Salz [S. 362] — 15 g $PbCl_2$ in 275 ccm rauchende HCl ein, leitet unter Abkühlen bei unter +10° so lange Cl ein, bis $PbCl_2$ in Lsg. gegangen ist (etwa 1 Stunde), und gibt 13 g RbCl in

10%-ig. Lsg. zu. Sofortige B. Ausbeute 30 g (ber. 31.76). ERDMANN u. KÖTHNER (74). — Man leitet Cl in die Lsg. von 65 g RbCl und 4 g $PbCl_2$ in 250 ccm W., setzt zur klaren Lsg. das gleiche Vol. konz. HCl, filtriert den reichlichen Nd., wäscht mit chlorhaltiger HCl und trocknet an der Luft. Sättigt man bei 20° 35 ccm einer Lsg. aus gleichen Vol. konz. HCl und W., die 0.0619 g Rb und die doppelte ber. Menge $PbCl_2$ enthält, mit Cl, so fällt die Doppelverb. mit 0.0318 g Rb [nach einigen Stdn.]. WELLS (I, 184; II. 339). — Aus H_2PbCl_6 und RbCl [vgl. S. 345] sofort. M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* **1916** [1913] 26); A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] **90**, (1914) 499).

Gelbes fein kristallinisches Pulver. ERDMANN u. KÖTHNER. Gelbe reguläre Oktaeder. WELLS. Citronengelber äußerst fein kristallinischer Nd.; u. Mk. vereinzelt reguläre Oktaeder, meist zu Dendriten aneinander gereiht. WISSMÜLLER; GUTBIER u. WISSMÜLLER. Luftbeständig. WELLS. — Beim Erhitzen entsteht [bei etwa 280°, WELLS] Rb_2PbCl_4. — Wenig W. zers. allmählich unter Braunfärbung; viel scheidet auch PbO_2 ab und entwickelt Cl. Kochen mit NH_3 spaltet (0.9840 g) in PbO_2 (0.4960 g) und RbCl (0.4030 g). Konz. H_2SO_4 scheidet allmählich unter reichlicher Entw. von HCl ein gelbes Oel von $PbCl_4$ ab. Kochen (0,7504 g) mit verd. H_2SO_4 bildet unter Cl-Entw. $PbSO_4$ (0.3815 g) und $Rb_2S_2O_7$ (0,4414 g), dann Rb_2SO_4 (0.3394 g). Etwas l. in verd. HCl ohne Zers. Die kaum merklich gelbe Lsg. bläut KJ-Stärkepapier. ERDMANN u. KÖTHNER. Ueberschüssige sd. HCl zers. Bedeutend leichter l. in konz. H_2PbCl_6-Lsg. als die Cs-Verb. WELLS (II, 337). — 96% ig. A. löst nicht und wirkt auch bei anhaltendem Kochen nicht merklich auf die Farbe ein. — Vorzüglich geeignet zur Reinigung eines 1 bis 2% KCl enthaltenden RbCl. ERDMANN u. KÖTHNER (74). [Ueber die Eigenschaften s. a. S. 345.]

	WELLS.			ERDMANN u. KÖTHNER.					WISSMÜLLER.
Rb	28.93	28.62	28.98	28.96		28.94			
Pb	35.03	34.98	34.43		34.73				35.48
Cl	36.04	35.85							
Rb_2PbCl_6	100.00	99.45							
wirks. Cl	12.01	12.41					12.42	12.07	

Das wirksame Cl wurde durch Glühen best. WELLS (II, 339).

D. *Rubidiumbleibromide.* a) $RbPb_2Br_5$. — Aus der h. Lsg. von $PbBr_2$ in wss. RbBr unter beträchtlich wechselnden Bedingungen. — Quadratische Platten. WELLS (I, 35; II, 129).

		WELLS.
Rb	9.50	9.81
Pb	46.03	45.74
Br	44.47	44.62
$RbPb_2Br_5$	100.00	100.17

b) $Rb_2PbBr_4,{}^1/_2H_2O$. — Darst. und Aussehen wie das Chlorid [s. oben]. WELLS (129).

		WELLS.	
Rb	24.19	23.17	22.73
Pb	29.28	30.29	30.81
Br	45.26		45.04
H_2O	1.27	1.55	1.51
$Rb_2PbBr_4,{}^1/_2H_2O$	100.00		100.09

E. *Rubidiumbleijodide.* a) $RbPbJ_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — γ) wird an der Luft getrocknet. WELLS (I, 36; II, 130).

		Wells.
Rb	12.70	13.29
Pb	30.73	28.95
J	56.57	56.80
$RbPbJ_3$	100.00	99.04

β) *Mit 1 Mol. H_2O* (?). — S. unter γ).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus den h. Lsgg. von PbJ_2 in wss. RbJ unter weit wechselnden Bedingungen. [S. aber b).] Schnelles Pressen zwischen Papier. — Blaßgelbe sehr dünne Prismen. Verliert an der Luft äußerst schnell das H_2O, zunächst einen Teil, wahrscheinlich 1 Mol. [vgl. $(NH_4)PbClJ_2,2H_2O$, S. 406], unter Uebergang der Farbe in Orange, danach den Rest unter annähernder Wiederannahme der ersten Färbung. — Gef. durch Trocknen bei 100° 6.09% H_2O (ber. 5.07). Wells (I, 35; II, 129).

b) Rb_2PbJ_4,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. Bildungswärme $2RbJ + PbJ_2 = +93.17$ WE. Lösungswärme $+80.95$ WE. A. Mosnier (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 395).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie $Li_2PbJ_4,4H_2O$ [S. 559]. Bildungswärme $2RbJ,PbJ_2,4H_2O$ fl. 107.75 WE., fest 102.03. — Gelblichweiße Nadeln. Eigenschaften wie Li-Verb. Lösungswärme -26.80 WE. Mosnier.

		Mosnier.	
Rb	17.76	17.84	17.82
Pb	21.62	21.51	21.56
J	53.08	52.98	52.95
H_2O	7.52	7.53	7.52
$Rb_2PbJ_4,4H_2O$	99.98	99.86	99.85

Blei und Cäsium.

A. *Cäsiumbleinitrit.* $CsPb(NO_2)_3,H_2O$. — Aus der Lsg. von 5 g $CsNO_2$ und 5 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 20 ccm h. W. Entsteht wie die K-Verb. [S. 523], sofort beim Mischen der Bestandteile. — Orangefarbene glänzende Platten. L. in k. W.; beim Erhitzen scheidet sich etwas basisches Salz ab. — Gef. 37.25% $CsNO_2$, 58.72 und 59.18 $Pb(NO_2)_2$. G. S. Jamieson (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 618).

B. *Blei, Cäsium und Schwefel.* a) *Cäsiumblei(4)sulfat.* $Cs_2Pb(SO_4)_3$. — Wie die NH_4-Verb. [S. 313]. Elbs u. Fischer.

b) *Cäsiumbleithiosulfate.* b[1]) $Cs_2Pb(S_2O_3)_2,2H_2O$. — Man löst PbS_2O_3 unter Schütteln in w. konz. $Cs_2S_2O_3$-Lsg., filtriert w., saugt ab, wäscht mit W. und trocknet mit A. und Ae. — Weiße glänzende Nädelchen. Licht- und luftbeständig. Nicht hygroskopisch. J. Meyer u. H. Eggeling (*Ber.* 40, (1907) 1362).

b[2]) $Cs_4Pb(S_2O_3)_3,3H_2O$. — Aus der Mutterlauge von b[1]) in einigen Tagen. — Kriställchen mit teils in den Regenbogenfarben schillernden Flächen (in der Mutterlauge). Licht- und luftbeständig. Hygroskopisch. [? Druckfehler, nicht?.] Meyer u. Eggeling.

b[1])	Berechnet	Meyer u. Eggeling. Gefunden
Cs	36.30	36.29
Pb	28.23	28.87

b[2])	Berechnet	Meyer u. Eggeling. Gefunden
Cs	47.12	46.86
Pb	18.33	18.32
S	17.04	16.78

C. *Cäsiumblei(4)fluorid.* Cs_2PbFl_6. *Cäsiumplumbifluorid, Cäsiumhexafluoroplumbeat.* — Darst. entsprechend Rb_2PbFl_6 [S. 552]. — Nach R. SCHARIZER hexagonale Tafeln, rhomboedrisch, optisch negativ; a : c = 1 : 0.7855, ber. aus {2021} : {01$\bar{1}$0} = 64° 2'. Aetzt beim Aufbewahren Glas an. An feuchter Luft nach wenigen Min. oberflächliche Zers. unter Bräunung. — Gef. 45.26% Cs, 35.35 Pb (ber. 45.27, 35.30). A. SKRABAL u. J. GRUBER (*Monatsh.* **38**, (1917) 21, 24).

D. *Cäsiumbleichloride.* D¹. *Pb^{II}-Verbindungen.* a) $CsPb_2Cl_5$. — Aus verdünnteren Lsgg. als b), unter weit wechselnden Bedingungen; bei V. der Analysen verdünnteste Lsg. [S. a. S. 342/3.] — Weiße dünne Plättchen mit einfacher rhombischer Form [I. und II.] oder verlängert und zu federigen Anhäufungen verwachsen (III. und IV.) oder scheinbar quadratisch (V.). H. L. WELLS mit G. F. CAMPBELL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 127 [I]; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 202 [II]).

		CAMPBELL.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Cs	18.36	19.99	18.44	18.27		18.45
Pb	57.16	57.14	57.16	57.06	56.98	57.08
Cl	24.48		24.47		24.52	24.35
$CsPb_2Cl_5$	100.00		100.07			99.88

b) $CsPbCl_3$. — Aus der h. Lsg. von $PbCl_2$ in nicht zu verd. CsCl-Lsg. — Blaßgelbe kurze prismatische Kristalle von geringem Umfang. WELLS mit CAMPBELL (I, 127; II, 202).

			CAMPBELL.	
Cs	29.79	31.33	30.54	30.13
Pb	46.36	44.99	45.28	46.29
Cl	23.85	23.85	23.75	23.71
$CsPbCl_3$	100.00	100.17	99.57	100.13

c) Cs_4PbCl_6. — 1. Man löst $PbCl_2$ durch Erwärmen in k. nahezu gesättigter CsCl-Lsg. und läßt erkalten. WELLS mit CAMPBELL (I, 126; II, 201). — 2. Aus festem Bleisalz, auch $PbSO_4$, durch gesättigte CsCl-Lsg. J. VERMANDE (*Pharm. Weekbl.* **55**, (1918) 662). — Weiße glänzende Rhomboeder, bisweilen von 2 oder 3 mm Durchmesser. WELLS mit CAMPBELL. Die Rhomboeder eignen sich zum mikrochem. Nachweis des Pb [vgl. S. 164]. VERMANDE.

		CAMPBELL.	
Cs	55.90	55.60	56.03
Pb	21.75		21.63
Cl	22.35	21.97	22.23
Cs_4PbCl_6	100.00		99.89

D². *Pb^{IV}-Verbindung.* Cs_2PbCl_6. *Cäsiumhexachloroplumbeat.* — 1. Man leitet Cl in eine Lsg. von $PbCl_2$ und stark überschüssigem CsCl (die B. erfolgt selbst in nahezu sd. Lsgg.), wäscht mit chlorhaltiger HCl und trocknet an der Luft. — 2. Ebenso bei großem Ueberschuß von $PbCl_2$ und in Ggw. sehr starker HCl. H. L. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 185; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 339). — 3. Aus H_2PbCl_6 und CsCl [vgl. S. 345] sofort. M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* **1916** [1913], 26); A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] **90**, (1914) 500). — Nach (1) citronengelbe, (2) dunkelbraune sehr kleine Oktaeder, (2) nach L. V. PIRSSON oktaedrische Gruppen kombinierter Oktaeder und Würfel. Die Braunfärbung rührt nicht von PbO_2 her. Nach (3) hell schokoladenbrauner Nd., trocken sehr feines Kristallmehl, u. Mk. wenige häufig zu Dendriten verwachsene reguläre Kristalle. Luftbeständig. Zers. bei etwa 280°. 1 ccm einer mit Cl gesättigten Lsg. der zweifachen ber. Menge $PbCl_2$ in

verd. HCl (rauchende: W. = 1 : 1 Vol.) löst 0.000068 g, 1 ccm der Lösung eines größeren Ueberschusses an $PbCl_2$ in konz. HCl 0.000049 g. WELLS (341). [Weitere Eigenschaften s. S. 345.]

	nach	WELLS. (1)	(2)	WISSMÜLLER. (3)
Cs	38.78	38.51	38.19	
Pb	30.17	30.05	29.64	29.99
Cl	31.05	30.99	31.35	
Cs_2PbCl_6	100.00	99.55	99.18	
Wirks. Cl	10.35	10.96	11.09	

Das wirksame Cl wurde durch Glühen best. WELLS (340). — Ber. 30.21 % Pb. WISSMÜLLER.

E. *Blei, Cäsium und Brom.* E[1]. *Allein. Cäsiumbleibromide.* a) *Allgemeines.* — Erhitzt man gewogene Mengen CsBr und $PbBr_2$ mit einer bekannten Menge W. unter Zusatz von sehr verd. HBr-Lsg. (0.1906 g in 25 ccm; damit nicht Bleioxybromid entsteht), läßt die Gemische krist. und schüttelt mehrere Tage bei 25°, so sind im Bodenkörper an Doppelsalzen $CsPb_2Br_5$, $CsPbBr_3$ und Cs_4PbBr_6. H. W. FOOTE (*Am. Chem. J.* 37, (1907) 124).

b) $CsPb_2Br_5$. — Aus Lsgg., die verdünnter als die für c) sind, bis 50 g CsBr in 1250 ccm, durch Zusatz von $PbBr_2$, bis es sich auszuscheiden beginnt. H. L. WELLS mit P. T. WALDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 45, (1893) 128; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 204). Als Bodenkörper neben Lsgg. mit 12.83 und namentlich mit 17.24 % CsBr bei 25°. FOOTE (125). — Weiße dünne Plättchen mit beträchtlicher Verschiedenheit im Habitus, bisweilen von etwa 5 mm Durchmesser. WELLS mit WALDEN.

			WALDEN.	
Cs	14.05	14.13	14.35	
Pb	43.71	43.39	43.72	43.45
Br	42.24	42.23	42.21	
$CsPb_2Br_5$	100.00	99.75	100.28	

Gef. 23.50 u. 22.94 % CsBr (ber. 22.49). FOOTE.

c) $CsPbBr_3$. — 1. Aus der h. Lsg. von $PbBr_2$ in etwas verdünnterer als k. gesättigter CsBr-Lsg. unter beschränkten Versuchsbedingungen auf e). So oft man festes $PbBr_2$ zu konz. CsBr-Lsg. fügt, wird es augenblicklich orangefarben — 2. Aus wenig verdünnteren Lsgg. als (1) in sehr engen Grenzen. WELLS mit WALDEN (I, 127; II, 203). — 3. Als Bodenkörper neben Lsgg. mit 18.58 und 19.57 % CsBr bei 25°, auch noch neben solchen mit 33.65 %. FOOTE (125). — Dimorph. Nach (1) hell orangefarbene kleine Prismen; nach (2) weiße dünne Nadeln, mit etwas (1) gemischt. Die weiße Abart wird bei etwa 140° allmählich, ohne die äußere Form zu verändern, orangefarben und bleibt so beim Erkalten. WELLS mit WALDEN. Nach (3) nur tief orangefarben. Die weiße Abart ist bei 25° unbeständig. FOOTE.

	nach	WALDEN. (1)			(2)
Cs	22.93	23.19	23.13	23.02	22.49
Pb	35.69	35.69	35.39	35.24	35.88
Br	41.38	41.37	41.34	41.47	41.45
$CsPbBr_3$	100.00	100.25	99.86	99.73	99.82

Gef. nach (3) 36.21, 36.51 und 37.89 % CsBr (ber. 36.72). FOOTE.

d) Cs_2PbBr_4 (?). — Konnte nicht erhalten werden, obgleich die K-Verb. bekannt ist. WELLS mit WALDEN (I, 127; II, 203).

e) Cs_4PbBr_6. — Wie die Cl-Verb. [S. 556]. — Aus der h. Lsg. von $PbBr_2$

in k. gesättigter CsBr-Lsg. WELLS mit WALDEN. Als Bodenkörper neben Lsgg. mit 46.40 und 51.15 % CsBr bei 25°, bei verdünnteren (bis hinab zu 36 %) im Gemenge mit c), bei konzentrierteren bis 54 % im Gemenge mit CsBr. Von 55 % CsBr in Lsg. ab ist dieses allein Bodenkörper. FOOTE (125). — Weiße Rhomboeder, gewöhnlich von 1 bis 2 mm Durchmesser. WELLS mit WALDEN. Hell lachsfarben. FOOTE.

		WALDEN.	
Cs	43.64	43.61	43.42
Pb	16.98	16.83	16.83
Br	39.38	39.24	39.33
Cs_4PbBr_6	100.00	99.68	99.58

Gef. 70.58 u. 70.27 % CsBr (ber. 69.89). FOOTE.

E[2]. *Mit Chlor. Cäsiumbleichloridbromide.* — Aus h. Lsgg. von $PbBr_2$ in CsCl krist. Gemische von Doppelchloriden mit Doppelbromiden von den Formeln $CsPb_2(Cl,Br)_4$, $CsPb(Cl,Br)_3$ und $Cs_4Pb(Cl,Br)_6$. Nach der ersten Formel weiße Plättchen mit Cl : Br = 2.8 und 1.5 : 1; nach der zweiten gelbe rechtwinklige Prismen mit Cl : Br = 12 und 4.8 : 1; nach der dritten Rhomboeder mit Cl : Br = 3.8 und 11.2 : 1. H. L. WELLS mit A. P. WHEELER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 45, (1893) 129; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 205).

F. *Cäsiumbleijodid.* $CsPbJ_3$. — Aus der h. Lsg. von PbJ_2 in wss. CsJ unter den verschiedensten Bedingungen. Ausbeute gering. — Gelbe sehr dünne rechtwinklige Prismen. Wl. in h. CsJ-Lsg. WELLS mit WHEELER (129; 204).

		WHEELER.	
Cs	18.45	17.90	
Pb	28.71	28.38	27.40
J	52.84	52.83	52.57
$CsPbJ_3$	100.00	99.11	

G. *Cäsiumbleirhodanid.* $Cs_3Pb(SCN)_5$. — CsSCN muß überschüssig sein. — 1. Beim Abkühlen der Lsg. von 5 g $Pb(SCN)_2$ in der h. konz. Lsg. von 50 g CsSCN nach vorheriger Abscheidung von $Pb(SCN)_2$. Weitere Zugabe von $Pb(SCN)_2$ und Aenderungen in der Konz. geben kein anderes Doppelsalz. — 2. Man konz. die Lsg. von 180 g CsSCN und 20 g $Pb(SCN)_2$ und läßt abkühlen. — 3. Die Mutterlauge von (2) wird weiter konz. — 4. Man fügt noch 5 g $Pb(SCN)_2$ zu. — Farblose durchsichtige massige, augenscheinlich monokline Kristalle, Durchmesser bis nahezu 1 cm. Luftbeständig. Aus W. nur umkristallisierbar, wenn abgeschiedenes $Pb(SCN)_2$ durch Filtrieren entfernt wird. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 258).

		WALLBRIDGE. nach (1)	(2)	WELLS. (3)	(4)
Cs	44.53	45.26			
Pb	23.10	21.95	22.20	22.77	23.05
SCN	32.37	31.52	32.71	32.53	32.39
$Cs_3Pb(SCN)_5$	100.00	98.73			

WALLBRIDGE bei WELLS.

Blei und Lithium.

A. *Bleilithium.* — Eine geringe Menge Li härtet Pb. Als Ersatz für Hartblei brauchbar. W. A. COWAN für UNITED LEAD Co. (*Am. P.* 1360269, 11. 8. 1919).

B. *Lithiumplumbat.* $Li_2PbO_3,3H_2O$ oder $Li_2[Pb(OH)_6]$. — Aus Na_2PbO_3-Lsg. in NaOH durch möglichst konz. LiOH-Lsg. — Nd. aus mkr. farblosen sechsseitigen Täfelchen mit geringer Doppelbrechung, die nur in schräger Stellung deutlich ist. — Eine zur Analyse ausreichende Menge nicht erhalten. H. ZOCHER (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 60).

C. *Blei, Lithium und Schwefel.* a) *Lithiumbleisulfat* (?). — Aus geschm. Li_2SO_4, in das $PbSO_4$ eingerührt ist, scheidet sich beim Abkühlen keine Verb. aus. G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] **21**, (1912) II, 240).

b) *Lithiumbleithiosulfat.* $Li_2Pb(S_2O_3)_2$. — Man löst PbS_2O_3 in konz. $Li_2S_2O_3$-Lsg. in der Kälte unter Schütteln (leicht), setzt einen geringen Ueberschuß hinzu, engt das zweite Filtrat im Exsikkator über H_2SO_4 ein, filtriert wiederholt von PbS und einem fein verteilten weißen Körper (PbS_2O_3?), läßt im dunkeln Vakuumexsikkator über H_2SO_4 stehen, trennt bald von der Mutterlauge (weil sonst eine weiße Trübung, anscheinend durch PbS_2O_3, schnell zunimmt) und preßt ab. — Strahlige Kristalle; aus der Mutterlauge anders gestaltete, die aber mit PbS und PbS_2O_3 gemengt sind und an der Luft augenblicklich zerfließen. Sehr hygroskopisch. Zers. sich, namentlich feucht, sehr schnell unter Abscheidung von PbS. — Gef. 4.77 u. 4.69 % Li, 36.5 Pb, 33.37 S (ber. 4.92, 36.21, 33.67). J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1355).

D. *Lithiumbleichlorid.* — Die Schmelzen seigern leicht. Die gegenseitige Löslichkeit des (in N) geschm. LiCl und $PbCl_2$ ist am größten bei 45 Mol.-% (11.09 Gew.-%) LiCl. Bei dieser Zus. und 410° schneiden sich die von den Schmpp. des LiCl und $PbCl_2$ abfallenden Aeste der Erstarrungskurve im eutektischen Punkt. In Schliffen u. Mkr. zeigt das Eutektikum die Chloride fächerförmig angeordnet. Als primär gebildete Strukturelemente erscheinen je nach der Konz. optisch anisotrope $PbCl_2$-Dendriten oder einfach brechende LiCl-Skelette. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus $PbCl_2$ u. Chloriden einwert. Metalle, Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 773). [Die Hauptangaben auch bei TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 211).]

E. *Lithiumbleijodide.* a) $LiPbJ_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus γ) bei 100° nach längerer Zeit. A. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* **26**, 216; *C.-B.* **1894**, II, 515).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus γ) bei 95° sofort. — Rot. Geht an der Luft leicht in γ) über. BOGORODSKI.

γ) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man rührt in 140° bis 150° w. LiJ-Lsg. in kleinen Anteilen PbJ_2 ein, bis die Ausscheidung goldgelber Flocken beginnt, tropft W. zu, bis beim Umrühren der Nd. nicht mehr verschwindet, dampft ab bis zum Klarwerden, läßt stehen und preßt über 72° ab, bei welcher Temp. $LiJ,3H_2O$ schm. — Gelbe Nadeln mit sehr spitzen Enden; kleine durchsichtig, große trübe. Bei 95° entsteht unter Rotfärbung β); nachdem es an der Luft wieder in γ) übergegangen ist, schon bei 85°. Die letzten 4 Mol. H_2O werden sehr viel schwerer bei 100° abgegeben. Viel sd. W. zers.; beim Erkalten scheidet sich krist. PbJ_2 aus. BOGORODSKI.

b) Li_2PbJ_4,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Erhitzen von β) [wohl auf 100°]. Bildungswärme +39.22 WE. — Rötlich in der Wärme. Zerfließlich. Lösungswärme +60.72 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 394).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man sättigt sd. konz. LiJ-Lsg. mit PbJ_2, konz. und läßt abkühlen. Bildungswärme $2LiJ,PbJ_2,4H_2O$ fl. +74.74, fest 69.02

WE. — Gelbliche Kristalle. Erhitzen entwässert [siehe α)]. Nimmt aus feuchter Luft W. auf und zers. sich. Lösungswärme in 40 T.W. von 15° — 14.02 WE. — W., A. und Ae. wirken wie auf $Na_2PbJ_4,4H_2O$ [S. 573]. Mosnier (II, 393).

		Mosnier.	
Li	1.74	1.84	1.80
Pb	25.84	25.49	25.62
J	63.42	63.15	63.22
H_2O	8.98	8.73	8.85
$Li_2PbJ_4,4H_2O$	99.98	99.21	99.49

F. *Blei, Lithium und Kohlenstoff.* a) *Lithiumbleitartrat.* [?] — Die Rechtsdrehung von $Li_2H_4C_4O_6$-Lsg. mit $^1/_2$ g-Mol./l nimmt beim Lösen von PbO darin stark ab. L. Kahlenberg (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 599). [Vgl. S. 194.]

b) *Lithiumbleijodid-Aethyläther.* LiJ,PbJ_2, 3 oder $4(C_2H_5)_2O$ (?). — 0.87 g LiJ und 2.62 g PbJ_2 liefern beim Einschließen mit 4 ccm trockenem Ae. in ein Rohr eine feste kristallinische Verb. — Schm. teilweise beim Erwärmen; eine klare Fl. wird nicht gebildet. J. E. Marsh (*J. Chem. Soc.* **97**, (1910) 2308).

Blei und Natrium.

I. Blei und Natrium allein und mit Sauerstoff. A. *Bleinatrium.* A[1]. *Allgemeines* und *Verschiedenes.* a) *Darstellung.* — 1. Zusammenschm. der Metalle oder Eintragen von Na in geschm. Pb. Beim Schmp. des Pb ergeben 1 Vol. Na : 4 Vol. Pb Erwärmung, nicht Lichtentw. Gay-Lussac u. Thénard (*Rech. physico-chim.*, Paris 1811). Die plötzliche Temp.-Steigerung (Verb.-Wärme) beträgt bei 31.6 bis 26.4% Na 100° bis 200°. C. H. Mathewson (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 173). Man erhitzt von Vaselinöl bedecktes [s. a. Mathewson (178)] Na langsam unter Einleiten von H und trägt Pb ein. So erhält man schöne Könige von Pb_5Na_2 und PbNa, gleichmäßige schwer bei $PbNa_2$, nicht bei $PbNa_4$. G. D. Roos (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 337). [S. a. unter $PbNa_2$.] So entstehen Legierungen von konstanter Zus. Greene u. Wahl. — 2. Elektrolyse von geschm. NaOH oder NaCl mit einer Kathode aus geschm. Blei. Vielfach vorgeschlagen und zur Darst. von Na oder besonders NaOH techn. ausgeführt. Z. B. Foreign Chem. and Electrol. Syndicate Ltd. (*D. R.-P.* 74 530, 27. 6. 1893); Cl. Th. Vautin (*D. R.-P.* 78 001, 9. 1. 1894; 81 710, 3. 6. 1894); L. Hulin (*D. R.-P.* 79 935, 15. 6. 1894; *Z. angew. Chem.* **1898**, 159); J. Walter (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/97) 387 [s. unter Pb-K, S. 516]; C. E. Acker (*D. R.-P.* 110 548, 29. 3. 1898; 117 358, 22. 8. 1899); F. Haber (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 364). — 3. Bei der kathodischen Zerstäubung von Pb in wss. NaOH bildet sich jedenfalls vorübergehend Pb-Na. G. Bredig u. F. Haber (*Ber.* **31**, (1898) 2747). [S. a. unter Pb-K, S. 516.] — 4. Glühen von Pb mit verkohlter Seife. Serullas. Man rührt in geschm. Pb im bedeckten Tiegel nicht über 750° NaOH und Holzkohle, gemengt oder nacheinander, ein; oder schm. Pb mit NaOH in Ggw. von Leuchtgas, bis sämtliches W. entwichen ist, und gibt C zu. British Cyanides Co. u. E. C. Rossiter (*Engl. P.* 14 254, 18. 6. 1912). — 5. Red. von PbO mit C in Ggw. von Na_2CO_3 oder Erhitzen mit Natriumtartrat. Die Zus. wird nicht konstant. W. H. Greene u. W. H. Wahl (*Proc. Chem. Sect. Franklin Inst.*, Dez. 1890; *Chem. N.* **62**, (1890) 314). — 6. Aus Bleifeile und überschüssigem $(NaNH_3)_2$. [S. unter $PbNa_2$.] Joannis.

b) *Das System.* — Der Schmp. des Pb sinkt bei Zusatz von Na langsam von 316° auf 307.5% bei 20 At.-% Na, steigt auf 316° bei 27.5%, fällt auf

297.5° bei 37.50%, wächst auf 420° bei 70.99% und geht schnell auf 95° bei 99.20 At.-% Na zurück. Der erste Höchstpunkt kommt der Verb. Pb_3Na nahe, der zweite entspricht $PbNa_2$. Zwei Höchstpunkte der Erstarrungspunkt-Kurve entsprechen den Verbb. Pb_3Na und $PbNa_2$. N. S. Kurnakow mit A. N. Kusnezow (*J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 927; *Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 457). Die Schmelzkurve (Na 97.5°, Pb 326.9°) ergibt die Verbb. $PbNa_4$, $PbNa_2$, PbNa und Pb_5Na_2 bei den 4 Höchstpunkten: bei 80 At.-% Na und 386°, 66.6 At.-% Na und 405°, 50 At.-% Na und 367°, 27.6 At.-% Na und 319°. Umwandlungen treten von der Temp. der primären Ausscheidung bis auf 150° nicht ein. Statt Pb_5Na_2 entsteht nicht $PbNa_3$, denn die Schmelze mit 4% Na (Pb_5Na_2) verhält sich beim Erstarren wie ein einheitlicher Stoff, während die mit 3.6% Na (Pb_3Na) unter der Temp. der primären Ausscheidung (bei 307°) einen deutlichen Knick gibt. Entsprechend werden auf den eutektischen Horizontalen die Kristallisationszeiten Null bei 97° und 80.2 At.-% Na, bei 329° und 67 Na, bei 329° und 50.2 Na sowie 301° und 49.2 Na, bei 301° und 29.5 Na sowie 307° und 27.5 Na. Die 4 Eutektika sind: [$PbNa_4$ + $PbNa_2$], 75.8 At.-% (25.8 Gew.-%) Na, Schmp. 373°; [$PbNa_2$ + PbNa], 58.5 (13.6) Na, 329°; [PbNa + Pb_5Na_2], 37.3 (6.2) Na, 301°; [Pb_5Na_2 + Pb], 21.1 (2.7) Na, 307°. $PbNa_2$ und $PbNa_4$ bilden Mischkristalle. Die von $PbNa_2$ in $PbNa_4$ sind bei 1 : 0.2 (78.5 At.-% Na) gesättigt (c), die von $PbNa_4$ in $PbNa_2$ bei 1 : 0.21 (70.0 At.-% Na) (c[1]). Die nach $PbNa_{3.13}$ zusammengesetzte Schmelze zerfällt bei 378° (1. Minimum) in 0.4 c + 0.6 c[1]. Die Reihe von Mischkristallen zwischen 70 und 60 At.-% Na wird dadurch bestätigt, daß die Bruchflächen dieser Legierungen bei schwacher Vergrößerung nur blaue Kristalle von $PbNa_2$, kein Eutektikum zeigen. Auf der Bleiseite (307°) liegt eine Reihe bleireicher Mischkristalle, die bei 4.1 At.-% Na gesättigt sind. Mathewson (174, 178). — In 100 g Na lösen sich 1.25 g Pb mit 0.21°, G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 445), 0.3°, C. T. Heycock u. F. H. Neville (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 668), Gefrierpunkterniedrigung. [Vgl. S. 68.] 100 g-At. Pb lösen bis zu 0.0216 g-At. Na mit einer mittleren Erstarrungspunkterniedrigung von 1.06 auf 1 At.-Pb (ber. 6.50, sodaß die gel. Na-Mol. 5- und 6 atomig sind). Heycock u. Neville (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). Letzterer Schluß ist falsch, weil das Pb sich nicht als solches, sondern in Na-haltigen Mischkristallen ausscheidet. Mathewson (173). Pb löst ohne Aenderung seiner Struktur bis etwa 0.65% Na; mehr Na bildet Pb_5Na_2. L. Lewin (*Münch. med. Wchschr.* 65, (1918) 38). Na löst sich bis zu 0.8% im Pb unter B. von Mischkristallen; 4% Na liefert die Verb. Pb_5Na_2, die mit den Mischkristallen ein Eutektikum bei 2.5% Na bildet. Goebel (*Z. Ver. d. Ing.* 63, (1919) 424; *Met. Erz* 16, (1919) 280). — Die D. [Näheres unter c)] der den Formeln PbNa, $PbNa_2$ und $PbNa_4$ entsprechenden Legierungen mit 10, 19.5 und 31.7% Na ist beträchtlich größer als die nach der Mischungsregel ber., sodaß Verbb. vorliegen. Greene u. Wahl. — Potentialsprünge [s. unter c)] deuten auf die Verbb. Pb_3Na, Pb_2Na und Pb_3Na_2, M. Sack (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 330) [s. a. F. Haber u. M. Sack (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 245)]; auf Pb_5Na_2, PbNa, $PbNa_2$ und $PbNa_4$. R. Kremann u. P. v. Reininghaus (*Z. Met.* 12, (1920) 273).

c) *Eigenschaften* und *Verwendung.* — Die Legierungen mit 3 bis 31% Na sind kristallinisch und brüchig, umso spröder, je mehr Na sie enthalten. Die Legierung mit 31% Na ist grünlich. Greene u. Wahl. Die aus 4 Vol. Pb und 1 Vol. Na ist bleigrau, feinkörnig und wenig dehnbar, die mit 3 Vol. Pb spröde. Gay-Lussac u. Thénard. Na_4Pb ist im Bruch fein kristallinisch und hellgrau, mit den Fingern zerdrückbar. $PbNa_2$ ist hellblau und sehr spröde. Steigt der Na-Gehalt über 80 At.-% (31 Gew.-%),

so nimmt die Sprödigkeit schnell ab: Von einem König mit 86 At.-% (41 Gew.-% Na) lassen sich leicht Späne abschneiden. MATHEWSON (179). Der Guß wird (auch bei Ggw. kleiner Mengen Sn, Cd oder Cu) zähe, wenn er, ehe die Temp. unter 100° gesunken ist, schnell abgekühlt wird. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (*D. R.-P.* 304405, 14. 3. 1916). Zusatz von weniger als 0.5 (z. B. 0.2) % Cu zu der 1% Na enthaltenden Legierung macht das Bruchkorn feiner, erhöht die Zähigkeit und verhindert das Reißen bei Wärmespannungen. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 304244, 25. 3. 1917). Legierungen mit 1 bis 4% Na (auch noch bis 1% Mg oder bis 5% Cu oder Sn) werden als Lagermetalle benutzt. M. WAEHLERT (*Met.* **1920**, 232). Die Höhenabnahme beim Stauchen durch gleiche spez. Schlagarbeit wird im Pb schon durch sehr kleine Mengen Na sehr stark herabgesetzt (z. B. von 78.02% auf 27.02% bei 0.45% Na, auf 12.10% bei 0.91% Na). Legierungen mit mehr als 2.5% Na sind schon als spröde zu bezeichnen. Na vergrößert die Härte des Pb sehr, bei Gehalten bis zum Eutektikum besonders nach dem Liegen:

% Na	0	0.5	0.8	1.0	2.0	2.5	3	4
Härte nach dem Guß	4.1	17.2	24.2	25.0	28.9	28.0	23.3	18.4
„ „ 7 Tagen	4.1	21.4	34.1	32.2	30.8	28.5	23.0	18.1

GOEBEL. PbNa und Pb_5Na_2 haben die gleiche, der des Kalkspats sich nähernde Härte, $PbNa_4$ und $PbNa_2$ eine etwas geringere, die aber erheblich höher als die des Gipses ist. MATHEWSON (180). Die harte und messingähnlich klingende Legierung mit 1.30% Na (außerdem, wohl als Verunreinigungen, 0.11 Sb und 0.08 Sn) wird unter dem Namen „*tempered lead*" oder „*Noheet Metal*" als Lagermetall benutzt. E. S. SPERRY (*Brass World* **2**; *Metall.* **3**, (1906) 607). Beim Gebrauch soll sich NaOH bilden, das nach Verseifung mit dem Oel die Schmierung unterstützt. S. K. PATTESON (*Electrochem. Ind.* **7**, (1909) 22). Die Härte wird durch Mg erhöht. [S. unter Pb-Mg-Na.] — D. s. unter den einzelnen Verbb. — Die Legierungen mit mehr als 80 At.-% Na seigern, sodaß sich bei den natriumreichen Schmelzen die Kristalle von $PbNa_4$ im untern Teil finden. MATHEWSON (179). Spez. el. Widerstände nach G. VON RAUSCHENPLAT (*Die el. Leitfähigk. der Metallleg. im fl. Zustande, Dissert., Aachen* **1912**); K. BORNEMANN u. G. VON RAUSCHENPLAT (*Metall.* **9**, (1912) 511, 510) (die ersten Tempp. die der beginnenden Erstarrung) von 1 At.-% Na in Pb:

t°	326	350	400	450	500	550	600	650
$\sigma \times 10^4$	0.9564	0.9690	0.9958	1.0222	1.0490	1.0752	1.1020	1.1284,

von 1 At.-% Pb in Na:

t°	185	200	250	300	350
$\sigma \times 10^4$	0.2400	0.2474	0.2710	0.2952	0.3191

Während Pb mit HgO (gegen Hg in methylalkoh. LiCl-Lsg.) das Potential 0.4 (—0.55) Volt hat, zeigen die festen harten Legierungen bis 5% Na 0.6 (—0.35) Volt, die 6.5 bis 11 Na enthaltenden spröden in W. zerstäubenden 1.6 bis 1.8 (0.65 bis 0.85) Volt, die noch mehr (bis 30%) Na aufweisenden 2.0 (1.05) Volt (reines Na 2.7 (1.75) Volt). SACK (329). In wss. n. Na_2SO_4 und 0.1 n. NaJ in Pyridin ist das Potential gegen Pb edler als das des Na, bei Pb_5Na_2 um 1500 Millivolt, bei PbNa um 650, bei $PbNa_2$ um 350, bei $PbNa_4$ um 300. KREMANN u. v. REININGHAUS.

Die Oxydierbarkeit an der Luft wächst mit dem Na-Gehalt, GREENE u. WAHL, schnell und übertrifft von 50 At.-% (9.5 Gew.-%) Na ab die des reinen Na. MATHEWSON (179). Die grünliche Legierung mit 31% Na schwärzt sich sofort an der Luft. GREENE u. WAHL. Die Legierung mit 3 Vol. Pb auf 1 Vol. Na oxydiert sich leichter an der Luft als die mit 4 Vol. Letztere braust mit W. schwach, mit wss. Säuren stärker. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

W. nimmt aus Na-armen Legierungen Na und beträchtliche Mengen Pb auf. LEWIN. Es wird bei steigendem Na-Gehalte der Legierungen mit wachsender Heftigkeit zers. GREENE u. WAHL. Die Legierungen mit mehr als 1% Na sind stark angreifbar, weil sie sich aus 2 heterogenen Gefügebestandteilen (Mischkristallen und Pb_5Na_2) zusammensetzen. GOEBEL. Eine Legierung mit weniger als 0.5% (z. B. 0.25) Na ist gegen W. und H_2SO_4 ebenso beständig wie Hartblei (Pb-Sb); eine mit 0.5 bis 1% Na widersteht konz. HNO_3 und Gerbsäure. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 301721, 9. 3. 1916; 305611, 21. 6. 1917). Letztere ist mech. fest und widersteht H_2SO_4, sodaß sie (statt Hartblei) für Akkumulatorenrahmen verwendbar ist. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 298812, 9. 9. 1915). [Vgl. S. 231.] Glas wird wenig angegriffen bei Verw. als Kathode in el. Gaslampen. F. SKAUPY (*D. R.-P.* 308851, 17. 5. 1913). — *Zusatz von Cu* s. oben. — *Zusatz von Hg* hebt die Sprödigkeit des mit ziemlich viel Na legierten Pb auf und erhöht die chem. Widerstandsfähigkeit, GOEBEL; erleichtert die Darst., verbessert die Zähigkeit und Luftbeständigkeit. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*Oest. P.* 83169, 19. 1. 1918, Prior. 23. 11. 1916). [S. a. unter Pb, Ba (Sr,Ca,Mg), Na.]

A². *Bestimmte Verbindungen.* — S. a. unter A¹.

a) Pb_3Na. — Schmp. etwa 316°. KURNAKOW mit KUSNEZOW.

b) Pb_5Na_2. — Schmp. 319°. MATHEWSON (177). Schmelzwärme 10.9 Cal./g (ber. aus 493 Sek. Kristallisationsdauer, 2.32° Abkühlung in 10 Sek., 40.50 g Masse). Mol. Entropieänderung 20.0. ROOS (339, 347). — Gef. 4% Na (korr.) (ber. 4.3). MATHEWSON (177).

c) PbNa. — Aus den Schmelzen. — D. (in Anilin) 6.91 (ber. 5.6). GREENE u. WAHL. — Schmp. 367°. MATHEWSON (174, 177). Schmelzwärme 16.9 Cal./g (ber. aus 615 Sek. Dauer der Kristallisation, 2.15° Abkühlung in 10 Sek., 27.60 g Masse). Mol. Entropieänderung 6.1. ROOS. — Gef. 10% Na, GREENE u. WAHL, 9.8 (korr.) (ber. 10.0). MATHEWSON (177).

d) $PbNa_2$. — 1. Aus den Schmelzen. GREENE u. WAHL; MATHEWSON. Man schm. in einem tiefen Porzellantiegel überschüssiges Na unter fl. Paraffin (dessen Sdp. durch Abdestillieren von einem Drittel bei 10 mm Druck auf 400° erhöht sein kann) und trägt in das sd. Paraffin Pb ein. Die Verb. sinkt zu Boden. [Wahrscheinliche Darst.-Weise analog Na_3Bi.] A. C. VOURNASOS (*Ber.* **44**, (1911) 3270). — 2. Aus $Pb_2Na,2NH_3$ bei gewöhnlicher Temp., A. JOANNIS (I), unter fortgesetztem Waschen mit fl. NH_3. JOANNIS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 586 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, (1906) 79 [III]). — 3. Besser durch Behandeln gleicher At. Na und Pb mit $(NaNH_3)_2$ und Waschen mit fl. NH_3. JOANNIS (II). — 4. Aus Bleifeile und überschüssigem $(NaNH_3)_2$ [in fl. NH_3] in 24 Stdn. im Λ-Rohr. Nach Beendigung der Rk. dekantiert man das überschüssige $(NaNH_3)_2$ in den einen der Rohrschenkel, kühlt den andern mit der Verb. ab, sodaß NH_3 in ihn dest., schüttelt, dekantiert von neuem und wäscht so 5 oder 6 Tage, bis das NH_3 keinen blauen Ton durch $(NaNH_3)_2$ mehr annimmt. Jedenfalls bildet sich erst eine an Na reichere Legierung, die durch das Waschen zers. wird. Der Legierung bleibt $NaNH_2$ beigemengt, das swl. in fl. NH_3 ist. Von diesem wird keine merkliche Menge bei folgender Arbeitsweise gebildet: Man führt Na in ein mit NH_3 gefülltes Rohr ein, wägt, bringt die ber. Menge Pb zu und läßt überschüssiges NH_3 zutreten. JOANNIS (II; III). — Hellblau. Die hellblauen Kristalle heben sich auf den Bruchflächen aller Legierungen mit 7.5 bis 60 At.-% Na bei schwacher Vergrößerung gut von den grauen Eutektika ab. MATHEWSON (179). Blaugrau. JOANNIS. D. 4.61 (ber. 3.7). GREENE u. WAHL. Sehr spröde. Schmp. 405°. MATHEWSON (179, 174, 177). Schmelzwärme 20.0 Cal./g (ber. aus 389 Sek. Kristallisationsdauer, 2.43° Abkühlung in 10 Sek., 19.30 g Masse). Mol. Entropieände-

rung 7.5. Roos. Oxydiert sich an der Luft sehr schnell unter beträchtlicher Erhitzung. Joannis. Ueberzieht sich an feuchter Luft mit einer braunschwarzen feuchten Schicht, etwas langsamer als $PbNa_4$. Mathewson (179). W. zers. unter Abscheidung schwarzer Flocken von Blei. Joannis (II; III). L. in fl, NH_3 [s. dagegen Darst. (2) bis (4) von Joannis]. Elektrolyse der Lsg. scheidet Pb an der Anode, Na an der Kathode ab. Ch. A. Kraus (*Am. Chem. J.* 29, (1907) 1564).

	nach	Mathewson.	Greene u. Wahl.	Joannis. (1)	(2)	(4)
Pb	81.81			81.62	81.43	81.49
Na	18.19	18.5	19.5	18.38	18.55	
$PbNa_2$	100.00			100.00	99.98	

Gef. 18.5 % Na korr. Mathewson (177). — Nach (2) und (4) nach Abzug von $NaNH_2$. [Es ist zweifelhaft, ob nicht auch 81.49 % Pb nach (2) gef. wurde.] Nach (4) auch 4.59 (4.453) Milliat. Pb, 9.30 (9.130) Milliat. Na also 1 : 2.026 (2.05). Joannis (II; III, 81).

e) $PbNa_4$. — Aus der Schmelze. — Bruch fein kristallinisch, hellgrau. Mathewson (179). D. 3.81 (ber. 2.7). Greene u. Wahl. Schmp. 420°. Kurnakow mit Kusnezow. — Gef. 31.7 % Na, Greene u. Wahl, 30.0 (korr.) (ber. 30.8). Mathewson (177).

B. *Natriumplumbite.* Na_2PbO_2, $Pb(OH)(ONa)$ *und* $NaPb(OH)_3$. — S. a. S. 193, 201 und die K-Verbb. [S. 517].

a) *Feste Verbindungen und Natur.* — Feste Verbb. von PbO mit Na_2O konnten nicht dargestellt werden. E. Aston (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 1093). — Die Plumbite sind als Salze einer Bleiameisensäure $Pb^{IV}(OH):O:ONa$ aufzufassen. A. Hantzsch (*Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 312). — In den Lsgg. von PbO in NaOH liegt [vgl. das Potential unter b)] die Verb. $NaPb(OH)_3$ vor, A. Ch. Cumming (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 210); in denen in schwacher NaOH (bis $^1/_1$ n.) die Verb. $NaHPbO_2$, in starker teilweise Na_2PbO_2. [Vgl. die Löslichkeit unter b).] E. Berl u. G. Austerweil (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 167). Die Lsgg. enthalten keine Verbb. nach festen Verhältnissen. J. Rubenbauer (*Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 331).

b) *In Lösung.* — PbO löst sich in sd. wss. NaOH (und Na_2CO_3) gelb. Karsten. Löslichkeit von PbO in NaOH nach Berl u. Austerweil:

Normalität der NaOH	0.0510	0.1024	0.2035	0.4794	1.0045	1.9872	4.9705
Mole PbO in 1 l Lsg.	0.0041	0.0067	0.0123	0.0273	0.0560	0.1008	0.2316

Mit getrocknetem $Pb(OH)_2$ läßt sich sehr langsam Sättigung der NaOH erreichen. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* 28, (1900) 474). Frisch gefälltes gibt mit 8 n. und 12 n. NaOH leicht an Na_2PbO_2 0.1 bis 0.2 molare Lsgg. Grube (1278). In den Lsgg. von $Pb(OH)_2$ in NaOH ist ständig Pb : Na = 1 : etwa 15. Hydrolysenkonstante 0.0035, sodaß 0.1 n. Pb(OH)(ONa) zu 17 % hydrolysiert ist. J. K. Wood (*J. Chem. Soc.* 97, (1910) 887, 890). [Ueber die Dissoziation s. a. Liebenow u. Strasser, S. 238.] Das Potential von Pb gegen die Lsg. von 0.0576 g-Mol. PbO in 1 l n. NaOH ist 0.822 Volt (n. HgCl-Elektrode) oder 0.539 (n. H-Elektrode), das von 0.0089 g-Mol. in 0.1 n. NaOH 0.767 oder 0.484. Daraus ergeben sich die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzz. 1.8×10^{-13} und 390×10^{-13}, und, wenn a die Menge PbO bezeichnet, $a\sqrt{Pb^{\cdot\cdot}} = 24$ und 55×10^{-9}. Diese Werte sind, weil das Diffusions-Potential nicht berücksichtigt werden konnte, als gleich anzusehen und sprechen für die Formel $NaPb(OH)_3$. Cumming.

H_2O_2 liefert mit alkal. PbO-Lsgg. PbO_2 (mit verd. kolloides, das später zu Boden fällt), das einen Teil des H_2O_2 zers. Mit wachsender Menge

H_2O_2 nimmt die des PbO_2 zu bis 1 Mol. H_2O_2 : 1 Mol. PbO und wird dann proportional der PbO Menge, sodaß gilt: $5PbO + mH_2O_2 = mH_2O + 2PbO_2 + 3PbO + (m—z)O$, worin $m \gtreqless 5$. Die Menge des PbO_2 nimmt ab mit steigender Temp. und wachsendem Verhältnis NaOH : Pb. Die Konz. hat wenig Einfluß. Bei $m < 5$ bildet ein Teil des H_2O_2 PbO_2 der andere wird durch NaOH (Gleichgewichtszustand je nach NaOH : PbO) festgelegt, worauf PbO_2 reagiert, höchst wahrscheinlich unter B. von Na_2O_2, das sich allmählich unter (gänzlicher oder teilweiser) Rückbildung des H_2O_2 zers. Bei $m > 5$ stellt sich zunächst das Gleichgew. wie vor ein. Die Katalyse des H_2O_2-Ueberschusses durch das PbO_2 verwandelt einen Teil des letztern in PbO. Das dadurch gestörte Gleichgew. stellt sich nun durch neue B. von PbO_2 wieder her, und der Vorgang wiederholt sich, bis der Ueberschuß an H_2O_2 verschwunden ist. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] **13**, 61; *C.-B.* **1913**, I, 887). — Fe und Stahl werden an der Oberfläche durch die Lsgg. von PbO in Alkalihydroxyd oxydiert. T. RONDELLI (*Engl. P.* 137436, 26. 3. 1919). — Beizt man Faser mit Alkaliplumbit und wäscht mit viel W., so hinterbleibt $Pb(OH)_2$, das Farbstoffe fixiert. A. BONNET (*Compt. rend.* **117**, (1893) 518).

C. *Natriumplumbate.* — [S. a. die K-Verbb., S. 519.]

a) *Verschiedenes.* — Beim Lösen von $Pb(SO_4)_2$ in überschüssiger k. 20%ig. NaOH entsteht Na_2PbO_3 oder Na_4PbO_4. [Vgl. S. 309.] K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/1) 346). Na_2PbO_3 dürfte durch Wasserdampf in $Na_2H_2PbO_4$ oder in $Na_4H_2Pb_2O_7$ übergehen. $Na_2H_2PbO_4$ spaltet wohl bei höherer Temp. (über 300°) H_2O und O ab und liefert Na_2PbO_2, während bei Ggw. O abgebender Körper nur H_2O entweicht oder Na_2PbO_4 ständig rückgebildet wird. G. KASSNER (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1211).

b) Na_2PbO_3,xH_2O. *Natriummetaplumbat.* α) *Wasserfrei.* Durch Schm. von trocknem NaOH mit PbO_2 nicht zu erhalten. G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1481). — β) wird unter starkem Saugen schnell auf etwa 250° bis 300° erhitzt. Gef. Gew.-Verlust 15.46, 15.03, 14.93, 15.38% (ber. für $3H_2O$ 15.21). — Weiß mit einem Stich ins Gelbgrüne. Gibt an abs. A. kein NaOH ab. Angesäuertes W. scheidet reichlich PbO ab. G. GRUBE (Verss. von E. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und F. PFUNDER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 287).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Verb. ist $Na_2[Pb(OH)_6]$ nach der Isomorphie mit den Stannaten, ZOCHER, wahrscheinlich entsprechend der K-Verb. I. BELLUCCI u N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 381; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 111). Dies trifft nach den Ergebnissen der Entwässerung nicht zu. GRUBE (287). — [Zu β) gehören vielleicht Darst. u. Eigenschaften von γ).]

1. Man behandelt Pb anodisch in w. konz. NaOH (mindestens 9 n.) mit 0.133 Amp./qcm Gleichstrom (mindestens 0.067) unter Ueberlagerung von mindestens doppelt so starkem (0.267 oder 0.333 Amp./qcm) Wechselstrom, läßt die während der Elektrolyse als weißer Kristallregen im Elektrolyten ausfallende (bei 9 n. NaOH und 50° weißer leicht abblätternder Nd. auf der Anode) Verb. unter Luftausschluß sich absetzen, hebert den größten Teil der klaren Lsg. ab, überschichtet den Brei mit abs. A., läßt über festem KOH stehen, erneuert den A. und fährt so fort, bis er nicht mehr alkal. reagiert, gießt die Hauptmenge ab und trocknet im Vakuumexsikkator. Stromausbeute (bezogen auf den Gleichstrom) bei 10 n. NaOH und 40° 60%, bei 12 n. und 50° 50%, bei 18.6 n. und 85° 90%, bei 20.9 n. und 105° 98%. Ohne Wechselstrom erhält man anfangs 20 bis 30% Ausbeute; bald aber wird die Anode passiv. GRUBE (277). — 2. Elektrolytisch aus der Lsg. von 0.1 bis 0.2 Mol. Na_2PbO_2 in 10 n. bis 13 n. NaOH wie die K-Verb. [S. 519]. Reichliche Abscheidung während der Elektrolyse. GRUBE (279). — 3. Man kocht 150 g NaOH mit 75 W. oder mehr, entfernt die Flamme und rührt

300 g PbO_2 ein (heftige Rk.), bis die grünliche dünne Paste dunkelbraun geworden ist. Werden 50 g W. zum Lösen des NaOH genommen und nach dem Eintragen von möglichst viel PbO_2 noch 25 ccm mit dem Rest des PbO_2 nachgegeben, so tritt Hydrolyse unter Abscheidung von PbO_2 ein. Nimmt man statt 3 Mol. NaOH 2 (z. B. 160 T. NaOH, 478 PbO_2, 100 W.), so verläuft die Rk. ebenso; aber die M. ist etwas weniger beständig gegen Hitze und Luft. G. L. Clark (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1481). Man trägt in kleinen Anteilen in dem Maße, wie sie in Lsg. gehen, frisch bereitetes PbO_2 von hohem Dispersitätsgrade (aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$- und $NaC_2H_3O_2$-Lsg. durch Cl) in sd. 8- bis 10 n. NaOH ein, saugt über Asbest scharf ab, wäscht schnell mit A. unter Ausschluß des CO_2 der Luft und trocknet mit Ae. In einem gewissen Zeitpunkt verzögert sich das anfangs schnelle Lösen des PbO_2 stark. Die Verb. wird umso weißer, je geringer der jeweilige Ueberschuß an PbO_2 war. Die $H_2[Pb(OH)_6]$ wird in NaOH leicht reaktionsträge, wohl wegen Göberwerden des Korns. H. Zocher (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 56). Dieses Verf. und ähnliche sind zur Gewinnung größerer Mengen der Verb. ungeeignet und liefern einigermaßen schwierig die reine; Darst. (1) und namentlich (2) ist vorzuziehen. Grube (274, 278).

Weiße Kristalle mit einem Stich ins Gelbliche. Grube (277). Schwach bräunlich weiße stark perlmutterglänzende sehr dünne linsenförmige Schüppchen, am Rande dünner als in der Mitte. Doppelbrechung nur an der gegen die Strahlenrichtung stark geneigten deutlich. Zocher (57). Geht bei höherer Temp. vollständig in α) über, während bei niedrigerer (125° und 150°) durch einen Nebenvorgang auch (aus 21 bis 27 %) NaOH + PbO_2 entstehen. Grube (287). — Wird bei kurzem Liegen an der Luft bronzeartig goldglänzend. Zocher (57). Die feuchte Paste nach Darst. (3) zers. sich beim Stehen an der Luft oder gegen 100° schnell. Clark. — W. hydrolysiert; bei noch stärkerem Gehalt an NaOH als bei der K-Verb. Bei großem NaOH-Ueberschuß sind die Lsgg. trotz reichlicher Plumbat-Konz. völlig farblos, enthalten kein kolloid gel. PbO_2. Verdünntere sind anfangs gelb (wahrscheinlicher durch eine andere Verb. als durch PbO_2 von sehr hohem Dispersitätsgrade, da der gelbe Nd. in alkal. Lsg. ziemlich beständig ist), werden allmählich braun und setzen schwarzbraunes PbO_2 ab. Stark alkal. Lsg. scheiden in einigen Tagen an den Gefäßwänden leuchtend rote Kriställchen, u. Mk. durchsichtige Nadeln, von Pb_3O_4 aus. Zocher (59). Beim Erwärmen der wss. Aufschwemmung entsteht eine tief braune kolloide Lsg. von PbO_2, das durch wenige Tropfen HNO_3 ausgeflockt wird. Grube (277). In der Lsg. in starker NaOH [z. B. nach Darst. (2)] ist neben der Verb. auch Na_4PbO_4 vorhanden, kann aber nicht zur Abscheidung kommen, weil bei Zusatz von NaOH die Konz. von PbO_4'''' nicht wächst, während das Löslichkeitsprod. $(Pb^{\cdot\cdot},PbO_4'''')$ [s. bei K_2PbO_3, S. 521] bei viel niedrigerer Alkalikonz. überschritten wird, sodaß sich Bleiorthoplumbat (Pb_3O_4) ausscheidet. Grube (288).

	Berechnet		Grube.						Zocher.		
						Gefunden					
		nach	(1)			(2)				(3)	
Na_2O	17.46	17.4	18.2	18.5	18.17	18.20	17.23	18.4	18.2		
PbO_2	67.33	67.0	65.4	64.5	67.36	67.44	67.11	61.94	62.22	61.8	62.3

Nach (1) die erste Probe mit 10 n. NaOH bei 40°, die zweite mit 11.5 n. bei 50°, die dritte mit 12 n. bei 50°. Grube (278). — H_2O-Gehalt [zweifelhaft von welcher Probe] s. bei Darst. von α). — Richtig dürften die Werte 18.3 % Na_2O, 62.0 PbO_2 sein. Es ist dann allerdings $Na_2O : PbO_2 = 1.14 : 1$. Zocher (58).

γ) *Mit 4 Mol. H_2O und unbestimmtem Wassergehalt.* — S. a. β). — 1. Wie die K-Verb. durch anhaltendes Kochen von PbO_2 mit konz. NaOH. Frémy. [Ohne Formel und Analyse.] — 2. Trägt man, wie bei K_2PbO_3 [S. 519], in eine Schmelze von NaOH mit wenig W. allmählich PbO_2 ein und behandelt mit wenig W., so scheiden sich beim Erkalten Kriställchen ab, deren Form der

des $K_2PbO_3,3H_2O$ ähnelt. Stets krist. Na_2CO_3 mit aus. SEIDEL (I, 17). Verfährt man wie bei der K-Verb., so erhält man ein fein kristallinisches Pulver in für eine Analyse unzureichender Ausbeute. BELLUCCI u. PARRAVANO. — 3. Lösen von PbO_2 in wss. $NaC_2H_3O_2$. [Vgl. S. 223.] CHWALA u. COLLE. — 4. Man versetzt mit W. zu einem Brei angerührtes PbO mit so viel Na_2O_2, daß die M. nach weiterem Zusatz von etwas W. rein weiß erscheint, wäscht durch Dekantieren mit 50%ig., dann mit 95%. A., bis das Filtrat fast neutral reagiert und trocknet in der Leere über H_2SO_4. M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 223). So entsteht wohl β). ZOCHER (58). Die Verb. ist mit NaOH verunreinigt. Völlige Reinigung ohne Zers. durch Hydrolyse gelingt nicht. BELLUCCI u. PARRAVANO.

Sehr unbeständig. Trocknen bei erhöhter Temp. bräunt unter Zers. HOEHNEL. Wl. in W., das zunächst gelb, dann braun färbt. FRÉMY. W. färbt safrangelb unter B. von d), dann rot (durch eine andere Na-Verb.), später mißfarben und scheidet zuletzt braunes PbO_2 ab. Dieses entsteht durch sd. W. sofort quantitativ. HOEHNEL. Thermochem. ist $Na_2O.PbO_2$ + aq. (15.5 WE.) = 2(Na.O.H.aq.) (223.6) + PbO_2 — $Na_2.O.PbO_2$ (— 139.7) — H_2O (— 68.4). W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 27, (1909) 396). Die Hydrolyse auf der Faser verläuft wie die des Plumbits [S. 565]. Das PbO_2 greift aber die Faser an. BONNET. — K. verd. Säuren (HNO_3, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$) wirken wie sd. W. Konz. H_2SO_4 bildet $PbSO_4$ unter Entw. von O; HCl unter Cl-Entw. $PbCl_2$. A. zers. bei längerer Einw. HOEHNEL.

	Berechnet	HOEHNEL. Gefunden			
Na	12.33	14.13	14.02	14.18	14.25
Pb	55.5	55.41	55.46	54.29	54.12

Oder:

	Berechnet	HOEHNEL. Gefunden			
Na_2O	16.62	19.05	18.9	19.11	19.20
PbO_2	64.07	63.07	64.03	62.68	62.48

Die beiden ersten Analysen von einer Darst., die beiden letzten von einer andern. HOEHNEL. Der Unterschied in den Analysen gegen β) mag durch Gehalt an $PbCO_3$, vielleicht auch durch Adsorption von NaOH und H_2O verursacht sein. ZOCHER (58).

δ) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Diesen %-Gehalt gibt CLARK (1482) seiner Verb. [s. unter β)].

c) Na_4PbO_4. *Natriumorthoplumbat.* (?) — Kann aus stark alkal. Plumbatlsgg. aus dem unter b, β) angeführten Grunde nicht erhalten werden. — S. a. unter a).

d) $NaHPbO_3,3H_2O$. *Saures Natriummetaplumbat.* [?] — Aus b) durch W. Auswaschen wie dort. — Safrangelb. HOEHNEL (225). — Da sich der kolloide gallertartige Nd. nicht ohne Zers. auswaschen und trocknen läßt, ist die Zus. zweifelhaft [s. a. unter b, β)]. Er wird aus stark alkal. Lsgg. von b, β) leicht erhalten durch Abstumpfen des NaOH mit NH_4-Salzen. ZOCHER (59). Es dürfte $H_2[Pb(OH)_6]$ vorliegen. BELLUCCI u. PARRAVANO.

	Berechnet	HOEHNEL. Gefunden	
Na	6.91	7.10	7.30
Pb	62.16	61.44	61.36

II. Blei, Natrium und Stickstoff. A. *Bleinatrium-Ammoniak.* a) Pb_xNa,yNH_3; $x > 2.2$. — Werden Lsgg. von Na in fl. NH_3 mit überschüssigem Pb bei — 33° geschüttelt, so gehen auf 1 At. Na mindestens 2.2 At. Pb in Lsg. (etwas Na geht verloren). Die durch Verdampfenlassen des NH_3 ausgeschiedenen Verbb. (ll. in fl. NH_3) enthalten kein Kristall-NH_3. Bei der Elektrolyse von Na-Pb-Lsgg. werden, unabhängig von der Konz. (bis 0.1 mol. Na) der Lsg. und der Stärke des Stroms, 2.26 g-At. Pb abgeschieden bzw. gel., sodaß ein Gleichgewicht $(Pb_3)/(Pb_2)$ anzunehmen ist. Seine Konstante ber. sich zu 0.36. F. HASTINGS SMYTH (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1299; *C.-B.* **1918** I, 607).

b) $Pb_2Na,2NH_3$. — Man läßt im Rohr überschüssiges Pb in kleinen

Stäben auf $(NaNH_3)_2$ [in fl. NH_3] wirken, bis letzteres sich entfärbt hat (24 Stdn. bei 0.5 g Na) und das fl. NH_3 dunkelgrün geworden ist. Die braunrote Fl. wird durch das Pb bald blau, dann grün. Es entweicht sehr wenig H. Bei überschüssigem $(NaNH_3)_2$ entstehen Pb-Na-Legierungen [S. 563]. — Dunkelindigoblaue Flocken. Nur unter ziemlich starkem Druck beständig; zerfällt sonst in graues $PbNa_2$. Dissoziationsdruck bei 0° 224.2 cm. Oxydiert sich an der Luft ziemlich schnell unter schwacher Erhitzung. W. löst die ersten hinein geschütteten Teilchen vollständig. Dann, wenn der im W. gel. O verbraucht ist, kann sich kein PbO mehr bilden, das sich in dem gleichzeitig entstandenen NaOH löst, sodaß frische Anteile schwarze Wolken von Pb geben, die sich zusammenballen. — L. in fl. NH_3 flaschengrün. — Gef. Na : Pb = 1 : 1.97 (2.08); Na : NH_3 = 1 : 2.03 (2.02). A. Joannis (*Compt. rend.* **113**, (1891) 796 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, (1906) 77 [III]).

B. *Natriumbleinitrate.* a) *Schmelzen.* — Schm. man $Pb(NO_3)_2$ über gleichen Teilen $NaNO_3$, wobei es sich nicht zers., unter Bedecken des Tiegels, so gibt die durchsichtige Schmelze beim Abkühlen milchfarbene Kristalle, die sich zu elliptischen regelmäßigen Haufen oder zu lanzettförmigen Blättern usw. zusammenlagern. Haltepunkt bei 282° (ber. 374°, wenn $Pb(NO_3)_2$ 450° hat). E. Maumené (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1216).

b) *Lösungen.* — Für jede Mischung von $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ und W. gibt es eine bestimmte Temp., oberhalb der sie nur durch Impfen krist. Bei $Pb(NO_3)_2$: W. = 3 : 10 mit wechselnden Mengen $NaNO_3$ und $NaNO_3$: W. = 3 : 4 mit wechselnden Mengen $Pb(NO_3)_2$ sind die Löslichkeitskurven fast gerade Linien, die dem unteren Teil der „Ueberlöslichkeitskurven" fast parallel laufen. Fl. Isaac (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 30; *J. Chem. Soc.* **93**, 384; *C.-B.* **1908** I, 1763). — $NaNO_3$ verringert die Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in W. (von 48.7 g auf 33.6 bei 15.6°, von 50.3 auf 34.26 bei 18.7°, von 52.3 auf 38.4 bei 20°, bzw. von 2.94, 3.1, 3.16 g-Mol. auf 2.03, 2.07, 2.32) und wird selbst in seiner Löslichkeit wenig beeinflußt. W. W. J. Nicol (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 550). Daß sich teilweise Natriumbleinitrat bildet, ergibt der Gefrierpunkt, der höher ist als bei einem bloßen Gemisch. So gefriert eine Lsg. mit 1 g-Mol. $NaNO_3$/l bei —3.040°, eine mit ½ g-Mol. $Pb(NO_3)_2$/l bei —1.500°, das Gemisch nicht bei —4.540°, sondern bei —3.995°. M. Le Blanc u. A. A. Noyes (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 387). Die Komplexbildung ist demnach (im Gegensatz zu KNO_3-$Pb(NO_3)_2$) beschränkt. Dies ergibt auch das Potential von Pb gegen 0.1 n. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (n.-HgCl-Elektrode), das von —0.455 Volt durch 1 g-Mol./l $NaNO_3$ auf —0.469 (durch KNO_3 auf —0.480) kommt. $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. 0.030. A. Ch. Cumming (*Trans. Faraday Soc.* **2**, (1907) 208). Die Ggw. von Doppelmol. ergibt sich daraus, daß in 0.5 n. Lsg. die gef. innere Reibung 1.0797 beträgt, während sich aus den Einzelbestandteilen 1.0688 ber., sodaß 1.2 % Abweichung vorhanden ist. A. Kanitz (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 350, 354). Komplexe sind nicht vorhanden. Das Potential (gegen die HgCl-Elektrode) wird von 0.469 Volt in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. von der Konz. 0.01 (bei 25°) 0.479, wenn $NaNO_3$ in der Konz. 0.1 zugegen ist, 0.511 bei 1.0. W. K. Lewis (*Die Komplexbildung zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* **1908**, 33, 23).

III. Blei, Natrium und Schwefel. A. *Natriumbleisulfid.* — Weißglühen von 20 T. $PbSO_4$ mit 10 T. trocknem Na_2SO_4 im Kohlentiegel liefert außer 3.5 T. Pb 19 T. Sulfid mit 20 bis 25 % Na_2S. — Bleigrau, glänzend, spröde, von dichtem Bruch. W. löst Na_2S heraus und läßt eine Verb. von 1 At. S mit mehr als 1 At. Pb zurück. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 245). — Potential von Pb gegen die Aufschwemmung von PbS in 0.05 Mol./l NaSH +0.790 Volt. Cl. Immerwahr (*Dissert., Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 480).

B. *Natriumbleihyposulfit(hydrosulfit).* $Na_2S_2O_4$ *mit* PbS_2O_4. — Aus Pb-Na und der Lsg. von SO_2 in abs. A. oder Ae. BAD. ANILIN- U. SODA-FABRIK (*Engl. P.* 2204, 29. 1. 1903).

C. *Natriumbleisulfat.* $Na_2Pb(SO_4)_2$ [?]. a) *Aus Schmelzen.* — Gleiche Mol. $PbSO_4$ und Na_2SO_4 schm. bei Rotglut so dünnfl. wie W. und geben beim Erkalten eine undurchsichtige M. von unebenem, nicht kristallinischem Bruche. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, (1828) 256). Gemenge von Na_2SO_4 mit höchstens 10 (11) % $PbSO_4$ erstarren zu durchsichtigen sehr schwach doppelbrechenden Kristallen, während die übrigen bei gewöhnlicher Temp. undurchsichtig werden. Der bis zu etwa 40 % $PbSO_4$ abfallende Teil der Kurve entspricht der B. von $Na_2Pb(SO_4)_2$. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 749; *Z. physik. Chem.* 22, (1897) 252). Die Verb. konnte nicht erhalten werden. Mischkristalle bis 65 % Na_2SO_4; bei 35 % und 735° Eutektikum. G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] **21**, (1912) II, 240).

b) *Aus Lösungen.* — $PbSO_4$ löst sich nicht merklich in, selbst sd., Na_2SO_4-Lsg. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 212). Entsteht nicht wie $K_2Pb(SO_4)_2$ bei gewöhnlicher Temp. bis 100°, auch nicht beim Impfen mit $K_2Pb(SO_4)_2$ oder $Na_2Ca(SO_4)_2$, BARRE (I, 292; II, 191); nicht aus $PbSO_4$ und NaCl-Lsg., DITTE (220); nicht aus $PbSO_4$ beim Schütteln mit $NaC_2H_3O_2$-Lsg. von 25°. [S. a. S. 305.] J. J. FOX (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 187).

D. *Natriumbleithiosulfate.* a) *Allgemeines* und *Verschiedenes.* — Lösungswärme von frisch gefälltem PbS_2O_3 in konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. —0.42 Cal., in verd. —0.21 Cal. Aus konz. Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Na_2S_2O_3$ fallen durch A. wohl nur Gemenge. Denn: 1. beim Versetzen von konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. mit A. wird [s. a. JOCHUM] eine sehr dichte Fl. abgeschieden, aus der $Na_2S_2O_3$ mit weniger als 5 Mol. H_2O krist.; 2. die gef. Lösungswärmen solcher Präparate liegen sehr nahe den für Gemenge ber. Dies gilt wohl für $5Na_2S_2O_3,2PbS_2O_3,60H_2O$; $3Na_2S_2O_3,PbS_2O_3,12H_2O$ und $4Na_2S_2O_3,PbS_2O_3,15H_2O$ sowie sicher für den Nd., der entsteht, wenn man in konz. Lsgg. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu $Na_2S_2O_3$ setzt, bis sich ein voluminöser weißer Nd. bildet, und zum Filtrat abs. A. gibt. Die gef. Zus. 19.7% $Na_2S_2O_3$, 72.4 PbS_2O_3, 7.9 H_2O entspricht nicht annähernd einer einfachen Formel. Lösungswärme für 100 g gef. —0.98 Cal., ber. für das Gemenge —1.07. J. FOGH (*Compt. rend.* **110**, (1890) 571; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 46, 51). — Nicht nur PbS_2O_3, sondern auch $PbSO_4$ und $PbCl_2$ lösen sich in $Na_2S_2O_3$ zu dem Doppelsalz. A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 142). Beim Lösen des schon gefällten PbS_2O_3 in $Na_2S_2O_3$ entsteht kein Doppelsalz. JOCHUM (24). $PbSO_4$ löst sich in $Na_2S_2O_3$, $PbCO_3$ nicht, RUSSELL bei C. A. STETEFELDT (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 233), beim Verreiben bis zu 5.3 % Blei. JOCHUM (25).

b) $Na_4Pb(S_2O_3)_3$. — 1. Man fügt [in konz. Lsgg., P. JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschwefligs. Natrons auf Metallsalze, Dissert.*, Berlin **1885**, 23)] zu $Na_2S_2O_3$ so lange $Pb(C_2H_3O_2)_2$, wie sich das niederfallende PbS_2O_3 beim Schütteln wieder löst, gibt zu der Fl. A. und wäscht damit. A. LENZ (*Ann.* **40**, (1841) 98). Die Lsgg. müssen verd. sein, z. B. je 1/4 Mol. in 1 l. Bildungswärme 5.3 WE. FOGH (53, 56). Die Mutterlauge setzt nach einiger Zeit Flocken ab, u. Mk. Anhäufung von Nadeln, die sich beim Abfiltrieren sehr schnell zers. Die Lsg. der ber. Mengen $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Na_2S_2O_3$ liefert beim Fällen mit A. einen nur 2 % Pb enthaltenden Nd. JOCHUM (24). — 2. Lösen von $PbCl_2$ in wss. $Na_2S_2O_3$, LENZ; in konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. bis zur Sättigung und Zusatz von A. zum Filtrat. JOCHUM (24).

Der [gallertartige, FOGH] Nd. nach (1) wird nach einiger Zeit kristallinisch, LENZ; verwandelt sich bald (vollständig in 2 bis 3 Stdn.) in Blättchen unter schwacher Bräunung. FOGH (54). Gleicht vollständig dem K-Salz. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 311). Zers. sich bei 30° bis 40° unter Luftzutritt. JOCHUM (24). — Wl. in W.; sll. in wss. $NaC_2H_3O_2$. LENZ. Eine gemischte Lsg. von Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ wird durch $Pb(NO_3)_2$ nicht gefällt.

Die sd. Fl. scheidet PbS aus. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 28). L. in verd. $Na_2S_2O_3$-Lsg. unter Absorption von 4.1 Cal. für 1/2 Mol. Da die für das Gemenge beider Einzelsalze ber. Lösungswärme + 1.2 Cal. beträgt, liegt eine Verb. [s. aber JOCHUM unter a)] vor. FOGH (55). Die Lsg. zers. sich, JOCHUM, sehr langsam am Licht, ziemlich schnell beim Kochen unter Abscheidung von PbS, LUMIÈRE u. SEYEWETZ (141), A. JOUVE (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 862); im letztern Falle quantitativ. J. W. SLATER (*Chem. Gaz.* 1855, 369; *J. B.* 1855, 307; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 176). — Aethylbromacetat reagiert mit einer Geschwindigkeit, die proportional ist der Konz. der $[S_2O_3]''$-Ionen. A. SLATER (*Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 121). [Bei dieser Rk. und mancher vorstehenden ist in der Literatur nicht die Zus. des Doppelthiosulfats angegeben.]

			LENZ.
$2Na_2O$	124	19.53	19.09
PbO	223	35.12	35.84
$3S_2O_3$	288	45.35	46.11
$Na_4Pb(S_2O_3)_3$	635	100.00	101.04

		FOGH.
Na	14.5	14.4
Pb	32.6	32.9
S_2O_3	52.9	52.4
$Na_4Pb(S_2O_3)_3$	100.0	99.7

c) $Na_{10}Pb_2(S_2O_3)_7,60H_2O$ [?]. — Die Zus. ist etwas unwahrscheinlich. JOCHUM (23). Ist sehr wahrscheinlich ein Gemenge von b) und d), VORTMANN u. PADBERG; der Einzelsalze [vgl. unter a)]. FOGH (53). — Man setzt zu klarer ziemlich konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. so viel k.-gesättigte $Na_2S_2O_3$-Lsg., daß sich das ausgefallene PbS_2O_3 wieder löst, fällt mit A., läßt das Oel unter A. krist. und preßt schnell zwischen Fließpapier. Die nicht mit A. versetzte Lsg. scheidet beim Kristallisieren im Exsikkator PbS ab. — Blättrige Kristallmasse. Wird an der Luft sehr schnell unter Aenderung der Struktur trübe und dunkel. Zers. sich bei 40°. Ll. in W. Die Lsg. scheidet beim Kochen sofort sämtliches Pb als PbS ab. — Gef. 9.37 u. 8.95 % Na, 16.17 und 16.70 Pb; im Mittel 9.16 Na, 16.43 Pb; Na : Pb : S_2O_3 + H_2O = 5 : 1 : 3.5 : 30. JOCHUM (22).

d) $Na_6Pb(S_2O_3)_4,12H_2O$ [?]. — Wohl ein Gemenge der Einzelsalze. FOGH (53). — Man versetzt in konz. Lsgg. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $Na_2S_2O_3$, bis PbS_2O_3 sich gel. hat, fügt A. zu, verreibt die ölige Fl. mehrmals mit erneuten Mengen von abs. A., bis sie kristallinisch erstarrt, saugt ab, wäscht mit abs. A. und Ae. und preßt zwischen Papier. — Weiß. Zers. sich beim Aufbewahren und beim Kochen der wss. Lsg. G. VORTMANN u. C. PADBERG (*Ber.* 22, (1889) 2637). Dissoziationskonstante $k = [Na_2S_2O_3]^2[Pb][S_2O_3]^2 : [Na_6Pb(S_2O_3)_4]$ im Mittel $\sqrt{k} = 2.5 \times 10^{-4}$; im einzelnen der Lsg. in $Na_2S_2O_3$ des Nd. a und b aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$, c und d aus $Pb(NO_3)_2$ aus dem Potential gegen gesättigte $PbCl_2$-Lsg. nach H. EULER (*Ark. Kem. Min.* 1, (1903/04) 207; *Ber.* 37, (1904) 1705):

	Konzz.			Volt	k
	$Na_6Pb(S_2O_3)_4$	$Na_2S_2O_3$	$Pb^{\cdot\cdot}$		
a	0.05	1.00	2×10^{-7}	0.146	5×10^{-8}
b	0.01	1.00	4×10^{-8}	0.164	3.5×10^{-8}
c	0.05	0.85	4.5×10^{-7}	0.135	4.5×10^{-8}
d	0.01	0.20	1×10^{-7}	0.095	8×10^{-8}

		VORTMANN u. PADBERG.	
Na	13.69	13.52	13.32
Pb	20.49	20.57	20.55
S_2O_3	44.41	44.48	44.51
H_2O	21.41	21.53	21.25
$Na_6Pb(S_2O_3)_4,12H_2O$	100.00	100.10	99.63

e) $Na_8Pb(S_2O_3)_5,15H_2O$ (?). — Ist wohl ein Gemenge der Einzelsalze. FOGH (53). — Man fügt in konz. Lsgg. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu $Na_2S_2O_3$, bis die Fl. eben

stark trübe wird, versetzt mit A., wäscht damit und trocknet in der Leere. — Weiß. Beim Erhitzen im N-Strom gehen H_2O und S fort. L. in einer verd. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ und $NaC_2H_3O_2$. Lösungswärme für $^1/_2$ Mol. —15.6 Cal., ber. für das Gemenge der Einzelsalze —16.3 Cal. Fogh (50).

		Fogh.
Na	15.2	15.5
Pb	16.9	16.6
S_2O_3	45.8	45.4
H_2O	22.1	22.2
$Na_8Pb(S_2O_3)_5,15H_2O$	100.0	99.7

E. *Natriumbleipentathionat.* $Na_2Pb(S_5O_6)_2$. — In Lsg. aus der von PbS_5O_6 (1 l von 21° Bé.) oder $Pb(HS_5O_6)_2$ (mit wss. $H_2S_5O_6$ von 10° Bé.) durch $Na_2S_2O_3$, aus der erstern unter Abscheidung von $PbSO_3$ und S, aus der letztern unter Abscheidung von S und Entw. von SO_2. — Unbeständig. Scheidet auf unbelichteter AgCl-Citratemulsion viel S ab. A. u. L. Lumière u. Seyewetz (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 794). Die mit Borsäure schwach sauer gemachte Lsg. ist unbegrenzt haltbar. A. Jouve (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 863).

IV. Blei, Natrium und Halogene. A. *Natriumbleifluoride.* a) *Mit Pb^{II}.* — Im *System* NaFl-$PbFl_2$ sinkt der Schmp. des NaFl (1040°) durch $PbFl_2$ fast regelmäßig bis 540° bei 67.5 Mol.-% $PbFl_2$ und steigt dann noch regelmäßiger bis 855° (100% $PbFl_2$). In jenem eutektischen Punkte schneiden sich also zwei schwach gekrümmte Linien des Schmelzdiagramms. Die Bestandteile lösen sich fest gegenseitig nicht. Die molare Erniedrigung der Kristallisationstemp. von 100 g geschm. NaFl durch 0 bis 20 Mol.-% $PbFl_2$ ist mit 187 fast die gleiche wie durch $CdFl_2$ (189.5) im gleichen Intervall, etwas kleiner als durch $AlFl_3$ (221°). N. Puschin u. A. Baskow (*J. russ. phys. Ges.* **45**, (1913) 82; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 358, 362).

b) *Mit Pb^{IV}.* Na_2PbFl_6. — Man löst $NaPbO_3$, das mit 2 Mol. NaOH dargestellt ist (das mit 3 Mol. erhaltene verunreinigt später die Verb. mit $NaHFl_2$) in 50%ig. HFl, bis PbO_2 auftritt, krist. achtmal um unter jedesmaliger Entfernung der ersten Anschüsse (von $NaHFl_2$), trennt schnell von der Mutterlauge und trocknet zwischen Papier. — Dicke kurze Platten. Sehr viel unbeständiger als die saure K-Verb. [S. 531]. W. hydrolysiert, noch bei Ggw. von 24.5% HFl. Mit 37% HFl lösen 100 g W. bei 25° 5.07%, mit 40% 10.49. Ggw. von 2.33% $NaHFl_2$, das etwas weniger l. ist, setzt die Löslichkeit von 10.49 auf 5.07% und die kritische hydrolytische Konz. von 24.5 auf 8% herab. G. L. Clark (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1488).

	Berechnet		Clark. Gefunden	
NaFl	22.89		22.86	
Pb	56.40	56.90		56.45
Fl des $PbFl_4$ als HFl	21.73		21.80	

B. *Natriumchlorid mit Bleichloriden.* a) *Mit $PbCl_2$.* α) *Feste Gemische der Bestandteile.* — Die el. Leitfähigkeit von festem $PbCl_2$ (in Pastillenform) wächst durch NaCl ziemlich stark (durch 1% NaCl auf das 10fache, durch 3% auf das 45 fache), weil $PbCl_2$ das NaCl ionisiert, C. Fritsch (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 300), weniger, vielleicht weil das Gemisch dem Schmp. näher rückt, M. Le Blanc (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 552), sehr wenig (durch 2% NaCl von 4.9 auf 8.1×10^{-9} reziproke Ohm), wenn jede Feuchtigkeit ausgeschlossen und Vorerhitzung vermieden wird. Dagegen wird durch Vorerhitzen [vgl. S. 328/9] unter Zumischen von 2% NaCl die Leitfähigkeit des nicht erhitzten $PbCl_2$ auf das 109- bis

170fache (im trockenem Luftstrom auf das 41fache) gesteigert. Beträgt die Erhöhung der Leitfähigkeit des $PbCl_2$ durch vorheriges Schm. in Cl das 15fache, so wächst sie durch 0.001 % NaCl auf das 45fache. Die Steigerung wird mit zunehmender NaCl-Menge größer bis 2 % NaCl, dann wieder kleiner; z. B. bei 0% NaCl 35fache Steigerung gegenüber nicht erhitztem $PbCl_2$, bei 0.01% 144fache, bei 2% 313fache, bei 10% 119fache. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig* **1919**; *Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 80, 82).

β) *Schmelzen.* — S. a. S. 211. — Tempp. der beginnenden Kristallisation für einige Konzz. der Schmelze des Gemischs: A. APPELBERG (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 67). Die Schmelzen seigern leicht. Die Erstarrungskurve besteht aus zwei, von den Schmpp. des NaCl und des $PbCl_2$ abfallenden Aesten, die sich im eutektischen Punkt bei 411° (414°) und 27 Mol.-% (7.22 Gew.-%) NaCl schneiden. Die Bestandteile sind krist. nicht mischbar, sodaß in Schliffen stets das Eutektikum zu erkennen ist. Seine körnige Struktur wird erst in sehr dünnen Schichten sichtbar. Als primäre Ausscheidungsprodd. erscheinen bis 27 Mol.-% NaCl doppelbrechende $PbCl_2$-Kristalle, von 27 bis 90% Gitterkristalle von einfach brechendem NaCl. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus Bleichlorid u. Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 771). [Die Hauptangaben auch bei TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 196, 211).]

γ) *Lösungen und Abscheidungen daraus.* — S. a. S. 338. — Die Löslichkeit des NaCl in W. wird durch $PbCl_2$ wenig vermindert, die des $PbCl_2$ geht bei steigenden Mengen NaCl durch einen Tiefpunkt. Bei 13° bis 100° tritt kein Doppelsalz auf. N. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* **158**, (1914) 792). Dieses bildet sich nicht bei Zusatz von NaCl zu k. gesättigter wss. $PbCl_2$-Lsg., auch nicht beim Erhitzen und Eindampfen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 212). — Durch schwache el. Ströme [wie bei Pb, K und Br, S. 536] Tetraeder eines Doppelsalzes. BECQUEREL. — $NaPbCl_3$ konnte ähnlich wie die K-Verb. [S. 534] nicht dargestellt werden. HERTY (I, 125).

b) *Mit $PbCl_4$.* — Annähernd $9NaCl,PbCl_4$ [?] ist wohl in der gelben Lsg., die beim Einleiten von Cl in konz. NaCl-Lsg. entsteht, in der $PbCl_2$ aufgeschwemmt ist. [Vgl. S. 338.] — Die Lsg. gibt mit Alkalien PbO_2; mit $CaCO_3$ unter Entw. von CO_2 (mit K_2CO_3 häufig ohne diese) einen hellbraunen, beim Waschen und an der Luft zu PbO_2 werdenden Nd. von Blei(4)carbonat; mit Na_2HPO_4 einen ähnlichen von Blei(4)-phosphat. $MnCl_2$ liefert MnO_2 und $PbCl_2$. Die Fl. löst Cu, Fe, Zn, Au-Blättchen und fein zerteiltes Pb schnell und oxydiert heftig organische Stoffe, beides unter Abscheidung von $PbCl_2$. SOBRERO u. SELMI (*Atti di Torino*, 20. 5. 1849; *Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, (1850) 166). — Wegen des großen Ueberschusses von NaCl in der Lsg. ist die wahre Zus. des Doppelsalzes anders. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 335).

C. *Natriumsulfat-Bleioxychlorid.* $Na_2SO_4,2Pb(OH)Cl$ *oder* $2Na_2SO_4,PbO,PbCl_2$. — *Caracolit.* — Wasserhaltig nach WEBSKY (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 1045); wasserfrei nach SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* **1887**, II, 751); L. FLETCHER (*Miner. Mag.* **8**, (1889) 171; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 250). — Farblos oder grünlich. Durch B. von Zwillingen anscheinend hexagonal. FLETCHER. Schm. leicht. W. zieht Na_2SO_4 aus. WEBSKY. — Gef. nach Abzug von 2.56% Cu als 15.16% Percylit 50.25 Pb, 20.05 SO_3, 8.84 Cl, 19.86 Na + O + H_2O (ber. 51.56, 19.92, 8.84, 19.68). WEBSKY.

D. *Natriumbleibromide.* a) $NaPbBr_3,H_2O$. [?] — Verfährt man wie bei $KPbBr_3,H_2O$ [S. 537], so scheiden sich lattenförmige Kristalle von $PbBr_2$ ab. Dieses krist. auch aus h. NaBr-Lsg. Das Doppelsalz bildet sich indessen wahrscheinlich in der Lsg. HERTY (I, 124).

b) Na_2PbBr_4. — Wie K_2PbBr_4 [S. 538] darstellbar. — Säulen. W. zers. LÖWIG.

E. *Natriumchlorid mit Bleibromid.* — Die el. Leitfähigkeit des festen Gemenges verhält sich ähnlich wie die von $PbBr_2 + KBr$ [S. 536]; die spez. des nicht erhitzten $PbBr_2$ ist in dem Gemenge nach vorherigem Schm. in Bromdampf bei 1‰ NaCl um das 15fache, bei 2% NaCl um das 14fache, also ebenso, gesteigert. KETZER (83).

F. *Natriumbleijodide.* — [S. a. S. 303, 372, 387.]

a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Elektrol. [s. unter Pb, K und Br, S. 536] in seidenglänzenden Nadeln. BECQUEREL. — NaJ scheint sich bei B. von Doppelsalzen wie KJ zu verhalten. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 372); DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1343 [I]).

b) $NaPbJ_3$. — Beim Stehen mit etwas überschüssigem NaJ versetzter h. PbJ_2-Lsg. an einem h. Ort. POGGIALE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1183; *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 329). S. unter d). Man fügt zu der h. Lsg. von 100 g KJ in 75 ccm W. 70 g PbJ_2, dampft auf $^2/_3$ ein, läßt abkühlen, wobei die Fl. durch die Menge der Kristalle fast fest wird, und entfernt viel beigemischtes NaJ dadurch, daß man das Gemenge an der Luft viel W. anziehen läßt, den ungel. Teil, in dem noch harte körnige Kristalle von NaJ sind, gelinde erwärmt, bis diese verschwunden sind und ein hellgelbes Salz zurückbleibt, und schnell absaugt. Man preßt mehrere Tage zwischen Fließpapier und trocknet die noch feuchte Verb. bei 110°. CH. H. HERTY (*Thesis Johns Hopkins Univ.*, 1890; *Am. Chem. J.* **14**, (1892) 123). — Gelbe glänzende Blättchen. POGGIALE. Hellgelbe kleine Nadeln, dem K-Salz sehr ähnlich. Zerfließlich. Hitze und W. zers. unter Abscheidung von PbJ_2. HERTY. — Bei POGGIALE keine Analyse. Gef. 34.71 % Pb (ber. 33.89). HERTY.

c) Na_2PbJ_4,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Aus β) oder γ) bei 100°. Bildungswärme +76.35 WE. — Gelb, in der Hitze rot. Lösungswärme +78.95 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 444 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 390 [II]).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie die K-Verb. [S. 544]. DITTE (I; II, 230). — 2. Aus der gesättigten Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. NaJ-Lsg. Schnelles Trocknen bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sonnenlicht. Bildungswärme: $2NaJ,PbJ_2,4H_2O$, fl. +103.88 WE., fest +98.16. MOSNIER (II, 391). So krist. neben Doppeljodid große Mengen von NaJ. CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 292). — Kristalle mit starker negativer Doppelbrechung und einer triklinen Fläche. [Weitere kristallographische Angaben im Original.] Sonnenlicht bedeckt langsam mit einer grünlichen Schicht. Bei 100° unter Verlust des H_2O rötlich [s. α)]. Nimmt aus feuchter Luft allmählich W. auf, zerfließt und liefert darauf Kristalle von γ). Lösungswärme in 40 T. W. von 15° —24.93 WE. MOSNIER (II, 389, 391). — W. zers. wie $K_2PbJ_4,4H_2O$ [S. 544], DITTE, wie $(NH_4)_4Pb_3J_{10},6H_2O$ [S. 400]. Die Zus. der Fl. ist (g in 1000 g W.):

bei t°	8.5	10.4	15	23	28	38
NaJ, gesamt	212.5	235	287	432	485	572
PbJ_2	3.6	12.6	20.7	33.4	40	56.2
Na_2PbJ_4	5.94	20.62	34.15	55.11	66	92.73
NaJ, frei	210.10	226.88	273.55	410.29	459	535.47

Auch Methyl- und Aethylalkohol zers. die Verb. wie die NH_4-Verb.:

	in 1000 g Methylalkohol			in 1000 g A.		
bei t°	15	28	38	15	28	38
NaJ, gesamt	16	23.1	37.2	15.2	22.8	35.6
PbJ_2	0.35	0.6	1.1	0.30	0.55	0.9
Na_2PbJ_4	0.58	0.99	1.81	0.49	0.90	1.48
NaJ, frei	15.77	22.71	36.5	15.01	22.45	36

Ae. wirkt wie auf $(NH_4)_4Pb_3J_{10}$, aber langsamer. MOSNIER (II, 390).

		MOSNIER.	
Na	5.52	5.57	5.56
Pb	24.84	24.53	24.76
J	60.98	60.66	60.67
H_2O	8.64	8.63	8.64
$Na_2PbJ_4,4H_2O$	99.98	99.39	99.63

γ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Erkalten der Mutterlaugen von β). Auch aus zerflossenem β) [vgl. S. 573]. Bildungswärme α) $+6H_2O$, fl. $+106.63$ WE., fest $+98.23$. — Sehr stark doppelbrechende Kristalle, die das Licht kräftig polarisieren. Erhitzen, W. und Ae. wirken wie auf β). Lösungswärme -27.68 WE. MOSNIER (II, 392).

		MOSNIER.	
Na	5.29	5.31	5.33
Pb	23.82	23.6	24.42
J	58.45	58.28	58.30
H_2O	12.43	12.11	12.22
$Na_2PbJ_4,6H_2O$	99.99	99.30	99.27

d) Na_4PbJ_6 [?]. — Diese Zus. gibt MOSNIER (II, 389) der von POGGIALE dargest. Verb. [siehe b)].

V. Blei, Natrium und Phosphor. A. *Natriumbleiphosphate.* a) *Orthophosphat.* $NaPbPO_4$. — Man löst PbO in geschm. $Na_4P_2O_7$ und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus. Das Trinatriumphosphat liefert wegen seiner schweren Schmelzbarkeit keine guten Kristalle der Verb. — Entsteht auch beim Schm. von PbO mit $Na_4P_2O_7$ und wenig NaCl. [S. $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$, S. 423.] — Glänzende durchsichtige kleine Prismen mit schiefer Auslöschung; größere Kristalle bei Zusatz einer mäßigen Menge NaCl zur Schmelze. [Vgl. a. unter B.] Leicht schmelzbar. Ll. in verd. Säuren. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1335).

b) *Pyrophosphate.* — S. a. S. 415.

α) $Na_2Pb_{13}(P_2O_7)_7,xH_2O$. α¹) *Wasserfrei.* — Glühen von α²). — Schm. leicht und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. C. N. PAHL (*Ark. Kem. Min.* **2**, (1905) Nr. 6, 7).

			PAHL.	
Na_2O	1.6			
PbO	73.3	74.2	73.7	72.9
P_2O_5	25.1	24.7	23.9	25.3
$Na_2O,13PbO,7P_2O_5$	100.0			

Die beiden ersten Proben aus dem ohne, die dritte aus dem mit NH_4NO_3 erhaltenen Salz α²). PAHL.

α²) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man kocht das Lösungsgemisch β²) für sich oder mit NH_4NO_3, wäscht den sofort entstehenden Nd., preßt und trocknet bei 100°. — Vierseitige Tafeln. — Gef. 0.8 bis 1.1% H_2O (ber. 0.9). PAHL.

β) $Na_6Pb_7(P_2O_7)_5,xH_2O$. β¹) *Wasserfrei.* — Glühen von β²). — Schm. leicht und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. PAHL (6).

			PAHL.	
Na_2O	7.6		7.5 bis 8.8	
PbO	63.5	63.2	63.6	63.9
P_2O_5	28.9	28.0	29.0	28.6
$3Na_2O,7PbO,5P_2O_5$	100.0			

Die beiden ersten Proben aus mit $Pb(NO_3)_2$, die dritte aus mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ dargestelltem Salz β²). PAHL.

β^2) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man versetzt $Na_2P_2O_7$-Lsg. mit wss. $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$, bis der Nd. sich nur noch schwer löst, läßt einige Stunden stehen, wäscht, preßt und trocknet bei 100°. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen und Erkalten zunächst große Kristalle von $Na_4P_2O_7$, dann kleine der Verb. — Feine mkr. Nadeln. — Gef. 3.6 und 3.8% H_2O (ber. 3.5). PAHL (6).

γ) $Na_{16}Pb_{10}(P_2O_7)_9$. — Man läßt die bei Dunkelrotglut erhaltene Lsg. von nicht zu viel PbO in geschm. Natriummetaphosphat langsam erkalten und behandelt mit W. Größere Mengen PbO liefern durch Sättigen bei heller Rotglut $Pb_2P_2O_7$. — Große durchsichtige Blätter, die im konvergenten Lichte schwarzes Kreuz und Ringe geben. OUVRARD.

δ) $Na_2PbP_2O_7$. — 1. Kochen von $Pb_2P_2O_7$ mit überschüssigem wss. $Na_4P_2O_7$. CH. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 506). — 2. Aus der klaren Schmelze von 1 g-Mol. $Pb(NO_3)_2$ und 1 g-Mol. $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 471). — Nach (1) körnig; l. in h. Wasser. GERHARDT. Nach (2) lange Säulen; ll. in h. HCl und h. HNO_3. — Gef. 52.99% PbO, 33.30 P_2O_5 (ber. 32.19, 33.27). TAMMANN.

c) (?) *Natriumpyrophosphat—Bleitriphosphat* (?). $Na_4Pb_5P_8O_{27},10H_2O$. — Man gießt in $Na_5P_3O_{10}$-Lsg. säurefreie $Pb(NO_3)_2$-Lsg., bis eben ein Nd. zu entstehen anfängt, löst ihn durch ein paar Tropfen $Na_5P_3O_{10}$-Lsg., filtriert und läßt stehen. — Schwach gelbliche Wärzchen mit undeutlicher Kristallform. Schm. beim Entwässern zu einem farblosen durchsichtigen Glase, das zll. in HNO_3 ist. — Gef. 55.98% PbO, 28.45 P_2O_5, 9.15 H_2O (ber. 56.08, 28.10, 9.06). M. STANGE (*Ueber einige Metallverbb. der Triphosphorsäure, Dissert., Rostock* 1896, 28; *Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 459).

B. *Natriumbleichlorophosphat.* — Aus der mit überschüssigem NaCl versetzten Schmelze von PbO in $Na_4P_2O_7$. OUVRARD.

VI. Blei, Natrium und Kohlenstoff. A. *Natriumbleicarbonate.* a) *Normal.* a¹) $Na_2Pb_4(CO_3)_5$. — Man fällt $Pb(NO_3)_2$ mit überschüssigem Na_2CO_3, kocht den Nd. damit, wäscht und trocknet bei 160°. — Gef. beim Glühen 15.18% CO_2 (ber. 14.99). BERZELIUS (*Pogg.* 47, (1839) 199). — S. a. WATTON (*Phil. Mag.* [3] 12, (1838) 290).

a²) $Na_2Pb_2(CO_3)_3$. — Wie die K-Verb. [S. 547]. DITTE (250).

b) *Basisch.* $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$. — 1. Man schüttelt 30 g $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ mit 200 ccm eines Gemischs von $^2/_3$ Vol. 0.5 n. $^1/_2$ Na_2CO und $^1/_3$ Vol. 0.5 n. $NaHCO_3$ einen Tag, läßt absitzen, dekantiert, zerreibt gründlich, schüttelt nochmals einige Stdn. mit frischer Lsg., saugt ab, wäscht (I) mit wenig eisgekühltem A. und Ae. oder (jedenfalls weniger gut) (II) mit etwas mehr A. von gewöhnlicher Temp. und trocknet über $CaCl_2$ oder bei 110°. Die Umwandlung ist über 0.17 n. Na in der Lsg. praktisch schon vollständig. [Vgl. a. $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, S. 435.] FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 126, 150). — 2. Aus $PbCO_3$ und 0.25 n. $^1/_2$ Na_2CO_3 quantitativ; bei 5 bis 6 $PbCO_3$ in 1 bis 2 Tagen. [Vgl. a. $PbCO_3$, S. 461.] AUERBACH u. PICK (124, 127 131). — 3. Dürfte auch aus $PbCrO_4$ und starker Na_2CO_3-Lsg. (0.2 bis 1.0 n.) bei 18° entstehen. AUERBACH u. PICK (174, 188). — Graugelb. Verliert bei 400° (im N-Strom) $^3/_4$ des CO_2 und des H_2O (gef. 13.69 u. 13.14%, ber. 13.06), sodaß aus 2 Mol. $4PbO + Na_2CO_3$ hinterbleibt. AUERBACH u. PICK (126). Löslichkeitsprod. bei 18° $[Na^{\cdot}]\cdot[Pb^{\cdot\cdot}]_2\cdot[OH']\cdot[CO_3'']_2 = 1 \times 10^{-31}$. AUERBACH u. PICK (162). W. zers. bei 18° zu $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, bis in Lsg. gleiche Mol. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ ($33\,^1/_3$ Aeq.-% $NaHCO_3$) sind, dann sehr langsam und un-

vollständig (durch das $NaHCO_3$) zu $PbCO_3$. Bei 37° ist die Spaltung dieselbe und noch recht langsam; nur verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den 5 Phasen von 33 auf 50 Aeq.-%. AUERBACH u. PICK (130, 137).

	Berechnet	AUERBACH u. PICK (126). Gefunden (1) I.	II.
Na	4.01	3.82	3.64
Pb	72.14	72.22	72.27
H_2O	1.57	1.20	1.70
$^3/_4CO_2$	11.49	11.58	11.32

B. *Natriumbleiacetate.* B[1]. *Mit zweiwertigem Blei.* a) *Wasserfrei. — Das System.* — Die Erstarrungspunkte der meisten Schmelzen lassen sich sehr schwer bestimmen. Der Schmp. eines Gemisches von 1 Mol. $NaC_2H_3O_2$ und 3 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ liegt beträchtlich unter 140°. — Elektrolyse der Schmelze von 1 Mol. $NaC_2H_3O_2$ und 3 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei 140° liefert eine geringe Menge Gasgemisch aus 12 bis 15% H, 1.5 bis 2.1 O, 4.7 bis 9 CO, 12 bis 55 CH_4, 22 bis 61 C_2H_6 und 1.3 bis 4.2 $C_{11}H_{24}$. J. PETERSEN (*Z. Elektrochem.* 20, (1914) 330).

b) *Mit Wasser.* b[1]) *Lösungen.* — Potentiale von Pb (ε_c) gegen $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsgg., die mit $NaC_2H_3O_2$ versetzt sind:

Aeq.-Normal.						
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	1	0.1		0.01		
$NaC_2H_3O_2$	1	0.1	1	0.01	1
ε_c	0.526	0.500	0.552	0.497	0.582

Daraus und aus den Potentialen gegen die reinen $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsgg. [S. 477] folgt: Die an sich schon große Zahl der komplexen Ionen in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsgg. steigt durch Zusatz von $NaC_2H_3O_2$. Nur die verdünnteren Lsgg. können mehr einfache Ionen enthalten. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konst. von Salzlsgg., Dissert., Breslau* 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78, 80).

b[2]) $NaPb(C_2H_3O_2)_3,1^1/_2H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. der Bestandteile. — Monokline Kristalle. — Gef. 7.12% Na_2O, 51.50 PbO (ber. 7.60, 54.85). C. F. RAMMELSBERG (*Pogg.* 94, (1855) 507; *Handb. kryst. Chem.*, Berlin 1855, 294).

B[2]. *Mit vierwertigem Blei.* $Na_2Pb(C_2H_3O_2)_6$ [?]. — In Lsg. aus $PbSO_4$ und k. konz. schwach saurer $Na_2C_2H_3O_2$-Lsg. — Beim Verd. trübe durch PbO_2, bei Zimmertemp. erst nach einiger Zeit. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 345). — Löslicher als $Pb(C_2H_3O_2)_2$. C. SCHALL (*Hundertjahrfeier D. Naturf.; Chem. Ztg.* 46, (1922) 958).

C. *Natriumbleitartrat* [?]. — $Na_2H_4C_4O_6$-Lsg. mit $^1/_2$ g-Mol./l dreht um so stärker rechts, je mehr PbO man darin löst. L. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 597). [Vgl. S. 194.]

D. *Chlorhaltige Acetate.* a) *Natriumacetatlösungen von Bleichlorid.* — S. die Angaben auf S. 340. — $NaHCO_3$ erhöht die Löslichkeit von $PbCl_2$ in W. bedeutend. Es löst sich bei 10° $PbCl_2$ in W. zu $^1/_{18}$ äq. n., in 0.1 n. $NaC_2H_3O_2$ zu $^1/_{11}$, in n. zu $^1/_8$. W. CONRAD (*Beiträge z. elektrochem. Verhalten des Bleis, Dissert., Göttingen* 1903, 22).

b) *Natriumbleichloridacetat.* $2Na_2Cl(C_2H_3O_2),Pb_3Cl_2(C_2H_3O_2)_4$, $2H_2O$. — Man trägt NaCl in h. konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. ein und gießt von zunächst ausgeschiedenem $PbCl_2$ ab. — Schiefe rhombische Prismen. W. und Säuren zers. Umkristallisierbar aus der Mutterlauge und aus konz. NaCl-Lsg. J. NICKLÈS (*Compt. rend.* 56, (1863) 388).



Anordnung des ganzen Werkes:

Band I, 1. Abt.:		**Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**
2.	„	**Fluor, Chrom, Brom, Jod.**
3.	„	**Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**
Band II, 1.	„	**Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**
2.	„	**Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
Band III, 1.	„	**Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**
2.	„	**Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
Band IV, 1.	„	**Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**
2.	„	**Blei,** Eisen.
Band V, 1.	„	**Nickel, Kobalt, Kupfer.**
2.	„	**Silber, Gold, Quecksilber.**
3.	„	**Platin.** Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.
Band VI.		**Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen,** Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium usw.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

Für die ersten Teile dieser Lieferung muß, ebenso wie für die 149. (Blei, Bogen 1—4), ganz besonders auf die folgenden Nachträge verwiesen werden.

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.

7.—208. Lief. (Band IV, Abt. 2, Bogen 37—44.)

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim** †

und

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei und Verbindungen**; bearbeitet von Prof. Dr. **Franz Peters**, Berlin-Lichterfelde u. Dr. **Fr. Schaar-Rosenberg** †, Charlottenburg. — Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München.



Heidelberg 1923

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29.

Grundpreis jeder Lieferung M. 3.—. Schlüsselzahl bei Erscheinen von Lief. 207—208: 1580. Ausland: Jede Lieferung 3 Schw. Franken.



c) *Natriumbleichloratacetate.* $Na[Pb_2(ClO_4)(C_2H_3O_2)_4]$ *und* $Na[Pb(ClO_4)(C_2H_3O_2)_2]$. — Aus wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $NaClO_4$. R. WEINLAND mit R. STROH (*Z. angew. Chem.* **34**, (1921) 354).

E. *Jodhaltige Carbonate und Acetate.* a) *Natriumbleijodidcarbonat.* $[Na_2CO_3,Na_2PbJ_4,3H_2O]$. — Wie die K-Verb. [S. 549]. A. DITTE (*Compt. rend.* **93**, (1881) 67; III, 250).

b) *Natriumbleioxyjodidcarbonate.* $[Na_2CO_3,Pb_2OJ_2,2H_2O$ *und* $3Na_2CO_3,2Pb_2OJ_2,2H_2O.]$ — Wie die K-Verbb. [S. 549]. DITTE.

c) *Natriumbleijodidacetate.* c[1]) $NaC_2H_3O_2,PbJ.C_2H_3O_2,{}^1/_2C_2H_4O_2$. — Man trägt 10 bis 12 g frisch gefälltes PbJ_2 in kleinen Anteilen in die sd. mäßig konz. Lsg. von 40 bis 50 g Natriumacetat in 80%ig. A. ein, die mit 2 bis 5 ccm Eisessig versetzt ist, entfernt beim Abkühlen sich ausscheidendes $NaC_2H_3O_2$, läßt die gelbe Fl. im Vakuumexikkator langsam weiter verdunsten, trennt die größern Tafeln mech. von weißen perlartigen dünnen Schuppen [s. unter c[2])], wäscht und trocknet wie beim NH_4-Salz [S. 501]. Der Eisessig erhöht die Menge des gel. PbJ_2 und die Geschwindigkeit des Lösens. Beim Abkühlen der Lsg. an der Luft zers. sie sich. Tritt dies schon bei Abscheidung des $NaC_2H_3O_2$ (zuweilen kann auch PbJ_2 erscheinen) ein, so werden die Kristalle wieder in der Mutterlauge durch Erwärmen gel. Andere Lösungsmittel scheinen weniger vorteilhaft zu sein. — Fast weiße rhombische Tafeln (bis 2×3 mm) [Abbildung im Original]. Licht ist ohne merkliche Wrkg. An trockner Luft in gut verstopfter Flasche beständig; wird an gewöhnlicher schnell gelb (PbJ_2), wahrscheinlich durch deren W.-Gehalt. — Erhitzen im Vakuum-Luftbad (650 mm) verjagt bei 78° die Kristall-$C_2H_4O_2$ und färbt blaß schwefelgelb; bei 98° ändert sich das Gew. nicht mehr. Erhitzen an der Luft zers. schnell unter größerem Gew.-Verlust und tiefer Gelbfärbung. Wird im Schmelzrohr bei etwa 90° blaßgelb, bei 95° bis 100° orangerot getönt, sintert bei 120° und schm. bei 124° bis 125° zu einem rötlichen Sirup, der zu einer zitronengelben kristallinischen M. erstarrt. — W. zers. [vgl. S. 502] augenblicklich zu PbJ_2, dann zu $Pb(OH)J$ [s. dieses, S. 392]. Säuren spalten PbJ_2 ab. Abs. A. löst nicht, zers. in mehreren Tagen vollständig (gef. 33.64 % J, ber. für $Pb(OH)J$ 36.16); h. löst unzers. bei Ggw. von viel $NaC_2H_3O_2$. Ueberschuß an Essigsäure neben A. verhindert die Ueberführung des PbJ_2 in $Pb(OH)J$, außer wenn der Eisessig in kleinen Anteilen unter jedesmaligem guten Rühren zugegeben wird. Ll. in der h. Mutterlauge von der Darst. Wasserfreies Aethylacetat wirkt nicht. H. Benzol löst wenig; h. Nitrobenzol schnell unter weiterer Rk. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 6, 22, 23).

	Berechnet	WHITE. Gefunden			
		I.		II.	
Na	4.57	4.59		4.69	
Pb	40.98	40.03		40.13	
J	25.12	24.86	24.76		24.79
C	11.89	11.28			
H	1.60	1.64			
$C_2H_4O_2$	5.95	5.76		5.95	

I. und II. von verschiedenen Darstt. WHITE (10).

c[2]) $3NaC_2H_3O_2,PbJ.C_2H_3O_2,{}^1/_2C_2H_4O_2$. — Entsteht immer neben c[1]), meist in kleinern Mengen. Genaue Bedingungen der B. wurden nicht ermittelt. Man schüttelt das Gemenge mit Aethylacetat in verstopfter Flasche, dekantiert die Fl. mit den darin aufgeschwemmten Teilen, läßt diese sich setzen und behandelt sie wiederholt wie vor. — Weiße dünne perlglänzende

Schuppen. Spez. leichter als c[1]). Verliert bei 78° in einer Luftverd. von 650 mm an Gew. (0.5261 g in 7 Stdn. 0.0236). WHITE (11).

	Berechnet	WHITE. Gefunden I.	II.
Na	10.34	10.39	10.35
Pb	30.93	30.48	30.62
J	18.96		18.81
$C_2H_4O_2$	4.49	4.49	

VII. Blei, Natrium und Kalium. A. *Kaliumnatriumbleinitrate.* — Das Gemenge gleicher Teile KNO_3, $NaNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ liefert eine undurchsichtige Schmelze, die bei 259° (ber. 358°) erstarrt. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1216). Das ternäre System hat ein bei 186° erstarrendes Eutektikum mit 38.02 % KNO_3, 18.6 $NaNO_3$ und 43.34 $Pb(NO_3)_2$. Spuren von W. (das als gel. in den Salzen anzusehen ist) setzen den Schmp. etwas herab. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 462; 18, (1884) 22, 105).

B. *Kaliumnatriumbleisulfat.* $K_4Na_2Pb_4(SO_4)_7$. — Diese Formel ist richtiger als $(K,Na)_2Pb(SO_4)_2$, worin K : Na = 1 : 2. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 261 [II]). — Natürlich als *Palmierit* in den Auswürflingen des Vesuvs (1906). — Man behandelt die Krusten von Aphthitalit $(K,Na)_2SO_4$, die es einschließen, mit möglichst wenig k. W., schlämmt die Flittern ab und reinigt weiter mit Methylenjodid, in dem es schnell untersinkt. — Sehr dünne glimmerähnliche, wie Borsäure aussehende stark doppelbrechende, einachsige und optisch negative Blättchen von im wesentlichen hexagonalen Umrissen. D > 3.33. Schm. leicht vor dem Lötrohr. W. greift an; sd. läßt krist. $PbSO_4$ zurück. L. in HNO_3. A. LACROIX (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1397; *Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 234).

		PISANI. I.	II.
K_2O	11.6	9.10	12.3
Na_2O	3.3	2.60	3.5
PbO	52.3	40.65	54.8
SO_3	32.8	21.80	29.4
$(K.Na)_2O,PbO,2SO_3$	100.0	74.15	100.0

PISANI bei LACROIX. — I. Unmittelbare Ergebnisse; dazu 2.64 % NaCl und 22.59 Hämatit mit einer sehr kleinen Menge eines monoklinen stark doppelbrechenden andern Minerals. II. nach Abzug dieser Verunreinigungen. LACROIX.

C. *Kaliumnatriumbleichoride. Das System.* — Im System KPb_2Cl_5-NaCl schneiden sich die Kristallisationskurven bei 399° und 28 Mol.-% KCl + 16NaCl + 56$PbCl_2$ in einem eutektischen Punkte (n). Die Bestandteile sind krist. nicht merklich mischbar. Das Teilsystem KPb_2Cl_5-$PbCl_2$-NaCl ergibt ein feinkörniges (zuweilen streifiges) Eutektikum (E_1) bei 383° und 11 Mol.-% KCl + 18NaCl + 71$PbCl_2$. Aus dem Teilsystem KPb_2Cl_5-KCl-NaCl folgt, daß Zusatz von NaCl auf den Charakter von KPb_2Cl_5 ohne Einfluß ist. Bei 448° und 46KCl + 20NaCl + 34$PbCl_2$ (U_1) setzt sich das $PbCl_2$ des Schmelzflusses mit dem KCl von KCl-reichen KCl-NaCl-Mischkristallen zu K_2PbCl_4 um. Die Umsetzung erfolgt auf einer Linie bis 490° (Y), dem Umsetzungspunkte des Randsystems $PbCl_2$-KCl. Die beiden Verbb. und NaCl krist. in einem fächerförmig ausgebildeten Eutektikum (E_2) bei 387° und 36KCl + 16NaCl + 48$PbCl_2$. Aus den NaCl-reichen Schmelzen scheidet sich zunächst NaCl aus, bis bei einem kritischen Punkte (m) bei 612° und etwa 48KCl + 38.5 NaCl + 13.5 $PbCl_2$ Mischkristalle von KCl

und NaCl existenzfähig werden. Sie scheiden sich mit NaCl längs der Sättigungskurve mU_1 aus, die in die Umsetzunglinie UU_1 endigt. — Im Konz.-Temp.-Prisma fallen die Kristallisationsflächen, mit Ausnahme des Gebiets von KPb_2Cl_5, zu ihren Schnittkurven steil ab. Die Fläche, auf der sich $PbCl_2$ im Gleichgewicht mit dem Schmelzfluß befindet, reicht bis an die Kurven [Eutektikum, KPb_2Cl_5-$PbCl_2$] [E_1] und [Eutektikum r = 27 Mol.-% NaCl,73$PbCl_2$] [E_1]. In der ersten wird sie von dem Gebiet der primären Kristallisation von KPb_2Cl_5 geschnitten. Dieses wird in E_1E_2 von dem großen Kristallisationsgebiet des NaCl getroffen, das in rE_1 an das des $PbCl_2$ und in E_2U_1 an das von K_2PbCl_4 grenzt. Dessen Fläche wird in [Eutektikum KPb_2Cl_5-K_2PbCl_4] [E_2] von dem Gebiet der Verb. KPb_2Cl_5 und in UU_1 von der Fläche getroffen, auf der sich die KCl-NaCl-Mischkristalle im Gleichgewicht mit dem Schmelzfluß befinden. Sie beginnt mit der Liquiduskurve des Randsystems KCl-NaCl und besitzt, entsprechend deren Minimum (bei 52 Mol.-% NaCl und 661°), eine Tallinie, die in m in die Kurve mU_1 übergeht. Zwischen m und NaCl wird jene Fläche durch das Existenzgebiet des NaCl abgelöst. In den KCl-reichen Konzz. reicht sie bis an die Kurven UU_1 und mU_1 (Grenze gegen NaCl). K. Treis (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus $PbCl_2$ und Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 791). [Die Hauptangaben auch bei Th. Liebisch u. E. Korreng (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 196).]

Blei und Baryum.

A. *Bleibaryum.* a) *Das System.* — Thermische und mkr. Unterss. ergeben bis 8 % Ba ein Eutektikum bei etwa 4.5 % Ba und 282° sowie eine Verb., wahrscheinlich Pb_3Ba, keine Mischkristalle. J. Czochralski u. E. Rassow (*Z. Met.* **12**, (1920) 337). [S. a. Czochralski (374, 378).]

b) *Darstellung und Eigenschaften.* — [1. Aus den Bestandteilen.] Bleireiche Legierungen aus Pb-Ba mit 10 % Ba und Blei. Czochralski u. Rassow. — 2. Aus dem Oxydgemisch aluminothermisch. H. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 497; *Z. angew. Chem.* **1898**, 823; *Ann.* **301**, (1898) 25). — [3. Elektrolyse von geschm. $BaCl_2$ mit geschm. Pb als Kathode.] — Legierungen mit höchstens 10 % Ba sind hart, zähe, von geringem Reibungswiderstand, leicht schmelzbar und luftbeständig. Geeignet für Geschoßkugeln, Akkumulatorenplatten, Lettern, Bleikabelmantel, Lötzwecke, Lagermetall, für letzteres zweckmäßig unter 5 % Ba. Noch zu verbessern durch teilweisen Ersatz des Ba durch Na, Sr, Ca. Auch Zusätze von Mg oder Schwermetallen können angebracht sein. Metallbank u. Metall. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 301 380, 19. 1. 1917 [I]). Günstige mech. Eigenschaften haben besonders die Legierungen mit 2 bis 4 (mindestens unter 6) % Ba. Bei 2.5 % Ba: Härte 32.9 (Brinell), Stauchfähigkeit 50.2 %, Fließgrenze 8.5 kg/qmm, Druckfestigkeit 24.4. Metallbank u. Metall. Ges. A.-G. (*Schweiz. P.* 86 588, 3. 2. 1920, Prior. 18. 2. 1917 [III]). Bei 0.45 % Ba: Härte 16.4 (Brinell), Fließgrenze 7.20 kg/qmm (gegen 3.70 für Pb mit 2.75 % Ca, 4.10 mit 13 Sb, bei gleicher Härte). Metallbank u. Metall. Ges A.-G. (*D. R.-P.* 307 672, 1. 11. 1917 [II]). Hart und gießbar sind Legierungen von Pb mit etwas Ba (und Ca). United Lead Co. (*D. R.-P.* 323 854, 4. 10. 1917, Prior. 13. 8. 1915; *Norw. P.* 31 902, 5. 3. 1920). *Lurgi-Lagermetall*, mit etwa 4 %, M. Waehlert (*Met.* **1920**, 232), etwa 3 % Ba, übertrifft Zinnweißmetall mit 15 % Sb und 5 Cu wesentlich an mech. und Gleiteigenschaften. J. Czochralski (*Z. Met.* **12**, (1920) 371). — Mit 6 und 8 % Ba Monate an der Luft haltbar, mit 8 % länger als Pb-Ca mit 3 % Ca. Metallbank u. Metall.

GES. A.-G. (I). Feilpulver der Legierung mit 3 % Ba wird, wenn es zusammengehäuft (nicht, wenn es verteilt) ist, dunkel, quillt auf und entzündet Papier, selbst noch nach längerer Zeit. E. SCHEURER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 421). Von 4.5 % Ba ab geht die Luftbeständigkeit immer mehr verloren; gegen 8 % Ba Zerfall in ein graues Pulver. CZOCHRALSKI u. RASSOW. — W. zers. [welche Legierung?] bei gewöhnlicher Temp. GOLDSCHMIDT. — Saure Fll. und Gase greifen nur oberflächlich an. Techn. sind namentlich die Legierungen mit wenig Ba (z. B. 0.45 %) brauchbar. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (III).

B. *Blei, Baryum und Sauerstoff.* B[1]. *Baryumplumbit.* $BaPbO_2$ (?). — Konnte fest nicht erhalten werden. G. ASTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1093). — Sd. $Ba(OH)_2$-Lsg. bildet mit PbO eine dunkelgelbe Lsg., die beim Abdampfen ihre beiden Bestandteile gesondert [als Karbonate?] fallen läßt. KARSTEN.

B[2]. *Baryumplumbate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Eintragen von Pb, das leicht schm., in die Lsg. von BaO in geschm. Alkalihydroxyd. Alkaliplumbat scheint daneben nicht zu entstehen. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1234). — Beim Erhitzen von BaO mit PbO wird lebhaft O aufgenommen. FRÉMY. Die Entstehung eines Plumbats scheint mindestens das Einhalten einer gleich bleibenden Temp. zu verlangen. SEIDEL (28).

b) *Baryummetaplumbat.* [$BaPbO_3,xH_2O$.] — 1. Einw. von BaO_2 auf PbO liefert einen grauen Körper, der infolge der Zers. durch W. nicht rein erhalten werden konnte. B. GRÜTZNER u. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* **233**, (1895) 520). — 2. Beim Kochen von PbO_2 mit $Ba(OH)_2$-Lsg. tritt erst auf Zusatz von Alkalihydroxyd ein weißer Nd. auf, aus dem sich beim Waschen mit W. orangegelbe kleine Kristalle mit allen Rkk. eines Plumbats abscheiden. Sie sind jedoch von kleinen Mengen eines beigemischten weißen Körpers nicht zu trennen. GRÜTZNER u. HÖHNEL. — 3. In geringer Menge und unrein. Man behandelt wiederholt große Mengen PbO_2 oder Pb_3O_4 mit nicht zu viel und nicht zu stark konz. $NaC_2H_3O_2$-Lsg. ohne Kochen, fällt das Filtrat mit h. 10 %ig. $Ba(NO_3)_2$-Lsg., wäscht scharf mit h. W. und trocknet bei 120°. Reagiert schwach alkal. Macht sehr leicht Cl aus HCl und J aus KJ frei. 0.56 g verbrauchen 4 ccm n.-$KMnO_4$ und geben 0.589 g $BaSO_4$ und 0.121 g $PbSO_4$. A. CHWALLA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 229). — 4. Unrein als graues Pulver: Kochen von K_2PbO_3-Lsg. mit etwas überschüssigem BaO. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert., Breslau* **1878**, 18; *J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 203). — 5. Auf mit W. angerührtes c) wirkt Na_2O_2 sehr viel schwerer als auf Ca_2PbO_4. Die nicht unbeträchtliche Beimengung von unverändertem Ba_2PbO_4 läßt sich durch wiederholtes Schlämmen nicht vollständig entfernen. Beim Auswaschen des weißen Bodensatzes mit W. zers. er sich unter Gelb- oder Orangefärbung. Dies wird auch beim Waschen mit 50 %ig. A. nicht verhindert. Das Enderzeugnis ist ein Gemisch mit wechselnden Mengen PbO und PbO_2. GRÜTZNER u. HÖHNEL. — 6. Selbst wochenlanges Digerieren von c) mit KOH setzt (unähnlich der B. von $CaPbO_3$, $4H_2O$, S. 588] nicht um. GRÜTZNER u. HÖHNEL.

c) *Baryumorthoplumbat.* Ba_2PbO_4. — Konstitution $Pb(O_2Ba)_2$. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **228**, (1890) 175). — Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Teile $Ba(OH)_2$ und PbO durch die Bunsenflamme oder von 2 Mol. $BaCO_3$ und 1 Mol. PbO auf helle Rotglut (Gebläse). — Schwarz. Unl. in W.; gibt mit der Zeit an W. etwas BaO ab. Unter Druck entstehen PbO_2 und $Ba(OH)_2$. Letzteres kann durch nachfolgende Einw. von (NH_4)-Salzen l. gemacht werden. Alkalien, NH_3 und Säuren zers.; HCl unter Entw. von Cl, die übrigen Säuren unter Abscheidung von PbO_2. Dieses bildet sich (Braunfärbung) durch das CO_2 feuchter Luft. Ebenso wirken Alkalibicarbonate bei gewöhnlicher Temp. unter beträchtlicher Erwärmung; Alkalicarbonate beim Kochen. — Gef.

2.86% wirks. O (ber. 2.94). G. KASSNER (*Dingl.* **274**, (1889) 141, 187, 230, 275; 278, (1890) 477; *Arch. Pharm.* **228**, (1890) 110). [S. a. KASSNER (*Chem. Ind.* **13**, (1890) 104).]

C. *Baryumbleinitrat.* — Ueber *Schmelzen* von $Ba(NO_3)_2$ mit $Pb(NO_3)_2$ s. S. 246 (unten). — Die Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in *Wasser* wird durch $Ba(NO_3)_2$ herabgesetzt. F. W. KÜSTER (*Z. physik. Chem.* **16**, 525; *J. B.* **1895**, 182); H. EULER (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1903/4) 155). 100 g W. lösen bei 17° von dem Gemenge [in Klammern die Löslichkeit von reinem $Pb(NO_3)_2$] 44.90 g Gesamtsalz, davon 41.44 (52.76) g $Pb(NO_3)_2$ oder 0.250 (0.3188) g-Aeq. $Pb(NO_3)_2$ und 0.0264 g-Aeq. $Ba(NO_3)_2$ oder 1000 g-Mol. W. 45.12 (57.45) g-Aeq. $Pb(NO_3)_2$ und 4.76 g-Aeq. $Ba(NO_3)_2$. In 1 l Lsg. von D. 1.350 (1.405) sind bei 17° 418.1 g Gesamtsalz, davon 385.9 (485.1) g $Pb(NO_3)_2$ oder 2.332 (2.931) g-Aeq. $Pb(NO_3)_2$ und 0.246 g-Aeq. $Ba(NO_3)_2$; in 100 g Lsg. 30.985 g Gesamtsalz. EULER. $Pb(NO_3)_2$ wird durch wenig Ba, $Ba(NO_3)_2$ durch wenig Pb doppelbrechend. R. BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* **1883**, II, 102). Die isomorphen Mischkristalle enthalten wenig Ba. K. RITTER VON HAUER (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 143). Sie zeigen (im Gegensatz zu den Fällen, in denen keine Isomorphie vorliegt) nur schwache Doppelbrechung. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **9**. (1892) 397). Die Pyramiden mit der Oktaederfläche als Basis haben wesentlich stärkere Doppelbrechung und enthalten wesentlich mehr Pb als die den Würfelflächen entsprechenden. Die Kristalle sind trotz ihrer Durchsichtigkeit und Klarheit nicht einheitlich, sondern haben Sanduhrstruktur. P. GAUBERT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 776; *Bull. soc. franç. minér.* **39**, (1909) 141; *C.-B.* **1907**, I, 214). Kleine Splitter können noch doppelbrechend sein. H. AMBRONN u. M. LE BLANC (*Sächs. Ber.* **1894**, 173; *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 124, 128 [II]). S. dazu F. W. KÜSTER (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 525). Erhitzen auf 150° bis 200° ändert nicht die Stärke der Doppelbrechung und die Orientierung der Elastizitätsachsen. AMBRONN u. LE BLANC (II, 130). Ueber die Natur des Isomorphismus bei den Kristallen s. a. BODLÄNDER (*C.-B.* **1895**, I, 870); (auch Löslichkeit) A. FOCK (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 365). Zusammenhang zwischen Lsg. und Mischkristallen: HERTZ (*Dissert., Berlin* **1895**, 15); A. FOCK (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 365).

D. *Blei, Baryum und Schwefel.* a) *Baryumbleisulfid.* — Beim Weißglühen gleicher Mol. BaS und PbS im Kohlentiegel verflüchtigt sich das meiste PbS. Es bleibt ein braunrotes fettglänzendes gut geschm. blasiges Gemisch von rotem Pulver zurück. FOURNET. Aus 15 T. PbS und 15 T. $BaSO_4$ erhält man im Kohlentiegel bei Weißgluht unter Verdampfung von PbS und Reduktion von etwas Pb 17 T. eines schmutzig gelben nicht metallglänzenden Körpers von blättrigem Bruche. W. zieht daraus BaS aus unter Zurücklassung von 10% PbS. BERTHIER.

b) *Baryumsulfat mit Bleihydroxyd.* $3BaSO_4,Pb(OH)_2$ [?]. — Eine Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. entsteht durch anhaltendes Schütteln von stark überschüssiger basischer Bleiacetatlsg. mit gefälltem $BaSO_4$. — Als Farbstoff wegen mangelhafter Deckkraft wertlos. NH_4Cl-Lsg. entzieht das $Pb(OH)_2$, Rohrzuckerlsg. nicht. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 383).

c) *Barymbleisulfat.* — Aus der Schmelze von $BaSO_4$ und $PbSO_4$ in Na_2SO_4 bleibt die Verb. beim Ausziehen mit W. in gut ausgebildeten Kristallen zurück. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 746; *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 250).

d) *Baryumbleidithionat* [?]. — Die festen Bestandteile lösen sich beim Digerieren mit W. nicht. RAMMELSBERG. — Aus den Lsgg. der Einzelsalze *Mischkristalle.* Durch Verdunsten einer Lsg. von 1 T. $BaS_2O_6,4H_2O$ und 6 T. $PbS_2O_6,4H_2O$ bei −2° bis +5° in der Leere entstehen 6 bis 15% PbS_2O_6 enthaltende durchsichtige monokline Kristalle, die denen des reinen $BaS_2O_6,4H_2O$ gleichen. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 82; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 377). [S. zu den Formen auch R. BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* **1885**, I, 96).] — *Unrein* durch $K_4Pb(S_2O_6)_3$ aus $Ba(C_2H_3O_2)_2$ nach einigen Minuten. Ist mit BaS_2O_6 gemengt, weil die $K_4Pb(S_2O_6)_3$-Lsg. freies $K_2S_2O_6$ enthält. — Kristallinischer Nd. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 313).

E. *Bleihaltiges Baryumselenid.* *Selenbaryumblei-„Phosphor“.* — Bleihaltiges BaSe (erhalten durch 8 Min. langes Glühen von 2 g BaSe mit 0.09 g $Na_2B_4O_7$ und 0.0009 g Pb, nach dem Anfeuchten mit A. in die Form eines Segerkegels gepreßt) zeigt rotes Nachleuchten, das sehr schnell abklingt. Das Bandenmaximum liegt bei etwa 620 $\mu\mu$. Das Nachleuchten ist bei —180° schwach, bei —78° am stärksten. Nur in der Leere haltbar. W. E. PAULI (*Ann. Phys.* [4] **38**, (1912) 876). Ein aus 15 g $BaCO_3$ und 5 g krist. Se mit PbSe hergestellter „Selenphosphor“, der auf 1 g BaSe (einschließlich Füllstoff) 0.00028 g Pb und 0.1 g $Na_2B_4O_7$ enthält, zeigt bei 12 Min. Glühdauer dunkelgelbe Eigenfarbe der Phosphorescenz und nach Belichtung mit dem Zinkfunkenphosphoroskop gelbrotes Nachleuchten von kurzer Dauer. F. KITTELMANN (*Ann. Phys.* [4] **46**, (1915) 193).

F. *Blei, Baryum und Fluor.* — Die el. Leitfähigkeit von pulvrigem, zu Pastillen gepreßtem $PbFl_2$ wird durch $BaFl_2$ (5%) unwesentlich erhöht, stärker, wenn die Pastille des Gemenges vorher längere Zeit hoch erhitzt wird, aber sehr viel weniger als durch KFl [S. 529]. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 551).

G. *Blei, Baryum und Chlor.* a) *Baryumbleichloride.* a¹) *Schmelzen.* — $BaCl_2$ gibt mit $PbCl_2$ [wahrscheinlich, O. RUFF u. W. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2363, 2368)] Mischkristalle in allen Verhältnissen. Beginn der Erstarrung der Gemische:

% $PbCl_2$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5	3	0
t°	495	514	548	570	620	700	750	800	860	906	928	940	960

Ende der Erstarrung 500°, 512°, 525° bei 90, 80, 70% $PbCl_2$. Umwandlung des $BaCl_2$ bei 923°, 912°, 913° (0, 3, 5% $BaCl_2$). C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) II, 646; *Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 162). — D. der geschm. Mischung aus N Mol. $PbCl_2$ und (1-N) Mol. $BaCl_2$ 3.46—0.000 266 64 t + (2.04—0.001 t) N. R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 468).

a²) $BaPbCl_4$ [?]. — Aus Lsgg. durch schwache el. Ströme. [Vgl. Pb, K und Br, S. 536.] — Seidenglänzende Kristalle. BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, (1852) 29).

b) *Baryumbleioxychlorid* (?). — Aus mit PbO erhitzter k. gesättigter $BaCl_2$-Lsg. scheiden sich sehr feine zu Sternen vereinigte Nädelchen aus, die nach schnellem Trocknen zwischen Papier eine Verb. von wenig $BaCl_2$ mit Bleioxychlorid zu sein scheinen. Beim Waschen mit einer sehr kleinen Menge W. hinterbleibt nur Bleioxychlorid [$3PbO,PbCl_2,3H_2O$?]. Die ziemlich stark alkal. Mutterlauge gibt mit überschüssigem k. W. $3PbO,PbCl_2,3H_2O$. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **104**, (1887) 359).

c) *Baryumbleichlorat.* — Mischkristalle scheiden sich bei Zusatz konz. $Ba(ClO_3)_2$-Lsg. zu einer von $Pb(ClO_3)_2$ ab. W. H. SODEAU (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 717).

H. *Baryumbleijodid.* $BaPb_2J_6,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. Bildungswärme $BaJ_2,2PbJ_2$ —16.70 WE. — Gelb, in der Hitze rötlich. Feuchte Luft führt allmählich in β) über. Lösungswärme +8.30 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 396 [II]).

β) *Mit 7 Mol.* H_2O. — Aus gesättigter Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. BaJ_2-Lsg. bei langsamem Erkalten. Bildungswärme $BaJ_2,2PbJ_2,7H_2O$ fl. +16.59 WE., fest 6.58. — Gelblichweiße lange Prismen mit sehr starker positiver Doppelbrechung und Längsauslöschung. Bei 100° wasserfrei. [Siehe α).] Lösungswärme in 40 T. W. von 15° +8.29 WE. W., Methyl- und Aethylalkohol sowie Ae. wirken wie auf $(NH_4)_4Pb_3J_{10},6H_2O$ [S. 400]. 1000 g W. oder Alkohole enthalten in g:

	Wasser			Methylalkohol			Aethylalkohol		
bei t°	15	28	38	15	28	38	15	28	38
BaJ_2, gesamt	72.2	108	170	37.4	56	89	35.5	54	87
PbJ_2	1.8	7.5	16	1	4	8.7	0.9	4	8
$BaPb_2J_6$	5.04	21	44.8	2.8	11.2	24.3	2.5	11.2	22.4
BaJ_2, frei	68.9	94.5	141.2	35.6	48.8	73.4	33.9	56.8	72.6

Mosnier (II, 396).

		Mosnier.	
Ba	9.520	9.71	9.61
Pb	28.769	28.22	28.54
J	52.953	52.71	52.73
H_2O	8.756	8.75	8.76
$BaPb_2J_6,7H_2O$	99.998	99.39	99.64

J. *Blei, Baryum und Kohlenstoff.* $3BaCO_3,2Pb(OH)_2$ (?). — Eine Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. entsteht entsprechend $3BaSO_4,Pb(OH)_2$ [S. 581]. — Gleicht dieser Verb., steht aber als Farbstoff dem Bleiweiß nahe. Euston.

K. *Blei und Baryum mit Alkalimetallen.* a) *Mit Kalium.* — Härter und luftbeständiger als Pb-Ba. Von andern Metallen (einzelnen oder mehreren) können noch Na, Sr, Mg, Sb, Zn, Sn, Cu zugegen sein. H. Hanemann u. W. Stockmeyer (*D. R.-P.* 339 640, 5. 10. 1915).

b) *Mit Natrium.* — Wie a). Hanemann u. Stockmeyer. — Zähigkeit, Schmelzbarkeit und Gießbarkeit von Pb-Ba mit höchstens 10 % Ba werden [s. a. S. 579] durch Ersatz eines Teils des Ba durch Na verbessert. Brauchbar als Lagermetalle, für Geschoßkugeln, Bleikabelmäntel, Akkumulatorenplatten. Metallbank u. Metallurgische Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 301 380, 19. 1. 1917). Widerstandsfähig gegen saure Dämpfe und Fll., also brauchbar für Ventilatoren, Säurepumpen usw. Metallbank u. Metall. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 307 672, 1. 11. 1917).

Blei und Strontium.

A. *Bleistrontium.* — [Für die Darst. der Legierungen dürfte dasselbe wie für Pb-Ba, S. 579, und Pb-Ca, S. 585, gelten.] — Legierungen mit weniger als 10 % Sr gleichen denen des Ba, sind aber etwas weicher, dagegen härter als die des Ca. Metallbank u. Metall. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 301 380, 19. 1. 1917). Eine etwas Cu enthaltende erwähnt United Lead Co. (*D. R.-P.* 323 853, 10. 2. 1917; Prior. 2. 8. 1915).

B. *Blei, Strontium und Sauerstoff.* B[1]. *Strontiumplumbite (?).* — Eine feste Verb. konnte nicht dargestellt werden. E. Aston (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 1093).

B[2]. *Strontiumplumbate.* a) *Strontiummetaplumbat.* [$SrPbO_3$.] — Die Einw. von Pb auf die Lsg. von SrO in geschm. Alkalihydroxyd verläuft wie bei BaO [S. 580]. Meunier. — Für die Einw. von PbO_2 auf $Sr(OH)_2$ und von Na_2O_2 sowie KOH auf b) gilt dasselbe wie bei der Ba-Verb. [S. 580]. Grützner u. Höhnel (520).

b) *Strontiumorthoplumbat.* Sr_2PbO_4. — Darst. und Eigenschaften wie bei Ba_2PbO_4, nur schokoladenbraun und durch feuchte CO_2-haltige Luft nicht zers. G. Kassner (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 112). [S. a. die Literatur bei Ba_2PbO_4, S. 581.]

C. *Strontiumbleinitrat.* — Isomorphe Mischkristalle enthalten wenig Blei. K. Ritter von Hauer (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 143). Es lassen sich stark bleihaltige herstellen. Zusammenhang zwischen dem Gehalt an $Sr(NO_3)_2$ in der Lsg. und in den Kristallen: Hertz (*Dissert., Berlin* 1895, 17); A. Fock (*Z. Kryst.* 28, (1897) 370).

D. *Blei, Strontium und Schwefel.* a) *Strontiumbleithiosulfat.* — PbS_2O_3 löst sich reichlich in wss. SrS_2O_3. Aus der nicht kristallisierenden Lsg. scheidet A. einen Sirup ab. RAMMELSBERG.

b) *Strontiumbleidithionat.* $(Sr,Pb)S_2O_6,4H_2O$. — Die *Mischkristalle* sind, wie die Kristalle der einfachen Salze, hexagonal, und zwar trapezoedrisch-tetartoedrisch, tafelförmig nach der Basis. Messungen: H. DE SÉNARMONT (*Pogg.* **86**, (1852) 35); auch bei RAMMELSBERG (*Die neuest. Forsch. in der krystallogr. Chem.*, *Leipzig* **1857**, 22). Die Brechungsexponenten des $SrS_2O_6.4H_2O$ ändern sich proportional der Menge des zugemischten $PbS_2O_6,4H_2O$. A. FOCK (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 596). S. a. BODLÄNDER (*Ueber das opt. Drehungsvermögen isomorpher Misch. aus den Dithionaten des Pb und des Sr, Dissert.*, *Breslau* **1882**). Verlauf der Dispersion der Doppelbrechung: H. AMBRONN (*Z. Kryst.* **52**, 48; *C.-B.* **1913** I, 1262; *Koll. Z.* **18**, (1916) 90). Natur der Lsgg. bei 25° nach A. FOCK (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 338):

Feste Phase;	Mol.-% PbS_2O_6	0.0	0.30	3.87	9.84	19.26	23.73	32.24	49.97	100.00
Lsgg.	Mol.-% PbS_2O_6	0.0	1.05	15.31	46.80	62.30	75.75	78.09	88.29	100.00
Lsgg.	g/l PbS_2O_6	0.0	2.97	40.82	149.2	256.1	310.3	373.7	509.5	374.3
Lsgg.	g/l SrS_2O_6	145.6	151.2	152.5	114.5	85.0	67.0	70.8	45.6	0.0
Lsgg.	D.	1.1126	1.1184	1.1503	1.2147	1.2889	1.3252	1.3726	1.4671	1.6817

E. *Bleihaltiges Strontiumselenid.* — *Selenstrontiumblei-„Phosphore“.* — Durch 12 Min. langes Glühen von 2 g SrSe mit 0.1 g Li_3PO_4 und 0.00028 g Pb (mit Hilfe von A. in Form eines Segerkegels gebracht) erhält man einen an der Luft außerordentlich schnell verderbenden „Phosphor“. Er zeigt himmelblaues Nachleuchten. Die blaue Bande hat bei $\lambda = 475\,\mu\mu$ ein Maximum; Dauer bei −180°, schwächer bei −78°, fast momentan bei +15°. W. E. PAULI (*Ann. Phys.* [4] **38**, (1912) 876). — Ein aus 10 g $SrCO_3$ und 5 g krist. Se mit PbSe hergestellter „Phosphor“, der auf 20 g SrSe (einschließlich Füllstoff) 0.00028 g Pb enthält, zeigt bei 8 Min. Glühdauer fast weiße Eigenfarbe der Phosphorescenz und nach Belichtung mit dem Zinkfunkenphosphoroskop grünes und grünblaues Nachleuchten von ziemlich beträchtlicher Dauer. Zusatz von 0.1 g Li_3PO_4 auf 0.00042 g Pb macht (bei 10 Min. Glühdauer) nur das Nachleuchten ausgesprochener grün. Die Verschiebung des Maximums der Emission nach längern Wellen gegenüber dem Pb-Ca-Se-Phosphor entspricht nicht der Regel. F. KITTELMANN (*Ann. Phys.* [4] **46**, (1915) 193, 195).

F. *Blei, Strontium und Chlor.* a) *Strontiumbleichlorid.* — *Mischkristalle* aus den Schmelzen von $SrCl_2$ und $PbCl_2$ in allen Verhältnissen. SANDONNINI. [S. Pb, Ba, Cl, S. 582.]

b) *Strontiumbleioxychlorid.* $SrPb_2O_2Cl_2,5H_2O$. — Aus der gesättigten Lsg. von PbO in sd. konz. $SrCl_2$-Lsg. wie die Ca-Verb. [S. 593]. Die ziemlich stark alkal. Mutterlauge gibt mit überschüssigem k. W. $3PbO,PbCl_2,3H_2O$. — Kaum gefärbte glänzende Kriställchen. — Gef. 12.24% Sr, 60.10 Pb, 10.17 Cl (ber. 12.59, 59.61, 10.22). G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **104**, (1887) 360).

G. *Strontiumbleijodid.* $SrPb_2J_6,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. Bildungwärme $SrJ_2,2PbJ_2$ −3.35 WE. — In der Hitze lebhaft rot wie HgJ_2. Nimmt aus feuchter Luft W. auf, zerfließt und dissoziiert. Lösungswärme in 40 T. W. von 15° +17.55 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 399 [II]).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Aus der gesättigten zitronengelben Lsg. von PbJ_2 (nachdem es aufgequollen ist) in der sd. Lsg. von 80 g SrJ_2 in 70 g W. nach einem Tage. Die Lsg. bleibt zunächst übersättigt. Bildungswärme $SrJ_2,2PbJ_2,7H_2O$ fl. +12.85 WE., fest +2.84. — Rötlichgelbe reguläre Oktaeder. Zeigen nach einigen Tagen am Licht in der Mutterlauge, die rot wird, braunrote Reflexe (wie die Platincyanide des Y und Er) durch B. von $SrJ_8,15H_2O$. Erhitzen entwässert. [Siehe α).] Lösungswärme +4.70 WE. Zers. sich durch W., A. und Ae. wie $(NH_4)_4Pb_3J_{10},6H_2O$ [S. 400]. MOSNIER (II, 398).

		Mosnier.	
Sr	6.29	6.34	6.30
Pb	29.79	29.57	29.76
J	54.84	54.60	54.66
H_2O	9.07	9.02	9.05
$SrPb_2J_6,7H_2O$	99.99	99.53	99.77

H. *Strontiumbleicarbonat.* (Sr,Pb)CO_3. — Cerussit aus der Terrible-Grube, Isle, Custer Co., Colorado, (grauweiße, stellenweise bernsteinfarbene kristallinische M.M., D. 6.409) hat 4.48% $SrCO_3$ isomorph beigemengt. C. H. Warren (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **16**, (1903) 337).

J. *Blei und Strontium mit andern Metallen.* a) *Mit Alkalimetallen.* — Eigenschaften und Verwendbarkeit wie bei Pb-Ba-K oder -Na [S. 583].

b) *Mit Baryum.* — (Ba,Sr,Pb)$(NO_3)_2$. — Optisches Verhalten: H. Ambronn u. M. Le Blanc (*Sächs. Ber.* **1894**, 180).

Blei und Calcium.

I. Bleicalcium. A. *Allgemeines und Verschiedenes.* a) *Darstellung.* — 1. Aus den Bestandteilen; leicht über dem Schmp. des Pb. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 295). Großer Verlust an Ca. B. Setlik (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 219). Unter geschm. Pb wird Ca getaucht. Maschinenbau-Anstalt Humboldt (*D. R.-P.* 297210, 10. 10. 1915). Die Luft ist möglichst abzuhalten. Das Ca löst sich im geschm. Pb unter Feuererscheinung. Bei niedriger Temp. bleibt das Ca auf der Schmelze schwimmen und oxydiert sich so stark, daß es sich später auch über 700° nicht mehr löst. Man trägt in geschm. Pb bei etwa 700° durch die Bohrung eines Stopfens, der das Schmelzrohr verschließt, unter jedesmaligem Verstöpfeln der Bohrung Ca in Stückchen von 0.2 g ein, wobei es sich schnell löst und die Temp. dann jedesmal um bis 250° steigt, und rührt ständig, um Seigern, das in Schmelzen mit mehr als 6.0% Ca auftritt, zu beseitigen. Der Abbrand ist bis etwa 8% Ca unbedeutend. Die Schmelzröhren aus Jenaer Glas und ihre Schutzröhren aus Porzellan werden beim Eintragen des Ca (infolge der bedeutenden Temp.-Steigerung) zerstört. L. Doński (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1908) 208). — 2. Elektrolyse von geschm. $CaCl_2$ mit geschm. Pb als Kathode. Ist bisher der beste Weg für Ca-reichere Legierungen. L. Hackspill (*Compt. rend.* **143**, (1906) 227). Preßt man die Anode aus einer Mischung von C und CaC_2, so wird das die Isolationen stark angreifende Cl an Ca gebunden und die Badspannung sehr stark herabgedrückt. Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 334475, 29. 5. 1919). So wird jetzt technisch gearbeitet. [Privatmitteilung.] Der Elektrolyt erhält einen Zusatz von KCl, der zur Darst. Ca-reicher Legierungen größer (höherer Schmp.) als für ärmere sein muß. Er wird durch Widerstandserhitzung in einem eisernen Tiegel eingeschm. Dann wird Pb eingetragen. Anode Graphitstab. Kühlung des Gefäßes von außen mit W. Aus dem Eutektikum (Schmp. 630°) 85% $CaCl_2$ + 15 KCl [mit 4 Amp./qcm und 24 Volt?] Legierungen mit 5.8 und 10.2% Ca unter 39 und 33% Stromausbeute; aus 60% $CaCl_2$ + 40 KCl (Schmp. 740°) bei möglichst langer Dauer unter 22% Stromausbeute eine ziemlich gleichmäßige Legierung mit 81.9% Ca, die lose auf einer Schicht mit 3.4% Ca lagert. Die erste Legierung enthält 1.43% K, die zweite 0.95. W. Moldenhauer u. J. Andersen (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 446). — 3. Aus $PbCl_2$ durch Ca mittels Zündung [S. 339]. Perkin u. Pratt. Erhitzen des Gemenges in einem verschraubten mit MgO ausgefütterten Eisentiegel. Aus 100 g $PbCl_2$ und 40 g Ca 30 g Legierung mit 21% Ca unter einer schwammigen M. aus $CaCl_2$, CaO und Ca_3N_2. Beim Eintragen von Stückchen Ca in geschm. $PbCl_2$ Explosionen. Blei-

reichere Legierungen durch Erhitzen der 21 %ig. mit Pb [s. Pb_3Ca_2]. HACKSPILL. — 4. PbO wird in sehr kleinen Mengen in geschm. CaC_2 eingetragen. Legierungen mit 2.6 % Ca. J. N. PRING (*J. Chem. Soc.* 87, (1905) 1538). Auf andere Weise Legierungen mit bis 1 % Ca. MOISSAN (*Compt. rend.* 125, (1897) 839); KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 541, 557, 573). — 5. Man setzt Pb-Na zu überschüssigem im Tontiegel bei starker Rotglut schm. $CaCl_2$. Die Legierung hatte 81.10 % Pb, 17.10 Ca, 0.32 Na, 0.52 Si + Sn, 0.38 Mg. H. CARON (*Compt. rend.* 48, (1859) 440; *Ann.* **111**, (1859) 114). — 6. Aus Bleisalzen durch CaC_2 bei 400°; aus $PbCrO_4$ neben Chrom. M. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, (1899) I, 512).

b) *Das System.* — Der Schmp. des Pb wird durch Ca nicht merklich erniedrigt, denn die Legierungen mit 9 bis 25 At.-% Ca zeigen am Ende der Krist. einen Haltepunkt beim Schmp. des reinen Pb: Eutektikum [Pb_3Ca-Pb]. Die Kurve der beginnenden Erstarrung steigt von 0 % Ca (330°) steil an, und zwar bei 2.0 % (9.2 At.-%) Ca auf 548°, bei 4.3 (18.8) % auf 617°, bis 6.0 % (24.6 At.-%) Ca auf 649°. Die hier sich ausscheidende Verb. Pb_3Ca [s. a. unter B, a)] bildet bei steigendem Gehalt der Schmelzen an Ca (nur bis 12 % untersucht) Mischkristalle bis etwa 6.7 % (27.5 At.-%) Ca. Eutektikum (C) des gesättigten mit einem unbekannten Kristalliten bei etwa 9 % (35 At.-%) Ca und 625°. Entsprechend zeigen u. Mk. die Legierungen mit 0 bis 24.6 At.-% Ca (auch ungeätzt) helle abgerundete Kristalle von Pb_3Ca in der dunklern Pb-Grundmasse, bei 30.6 At.-% Ca umgeben von Lamellen des an der Luft schnell dunkel werdenden Eutektikums C. In diesem scheiden sich bei 36 bis 41 At.-% Ca primär die dunkeln abgerundeten Kristallite unbekannter Zus. aus. DOŃSKI. [S. a. BAAR, Nachtrag.]

c) *Eigenschaften.* — Kristallinisch und sehr spröde. SETLICK. Bei 82 % Ca etwa Farbe und Glanz des Ca; ziemlich weich. MOLDENHAUER u. ANDERSEN. Auf frischer Schnittfläche glänzend, an der Luft schnell matt. Weniger leicht hämmerbar als Pb und härter. HACKSPILL. Bis 4 % Ca härter als Pb und nicht brüchig; mit mehr Ca brüchig. DOŃSKI. Ca-arme Legierungen sind hart und gießbar. UNITED LEAD CO. (*Norw. P.* 31 900, 5. 3. 1920). Bei 2.75 % Ca Brinellhärte 16.4; Fließgrenze 3.70 kg/qmm. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 307 672, 1. 11. 1917). Damit die Härte wie die des Pb-Sb (17 Brinell) wird, muß viel Ca zugegen sein. Die Legierung verliert Ca leicht beim Umschmelzen. F. C. FRARY u. ST. N. TEMPLE (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 523). — Als *Lagermetall* wird die Legierung mit etwa 3 %, M. WAEHLERT (*Met.* **1920**, 232), mit etwa 2.5 % Ca benutzt. Sie teilt die Vorzüge der Ba-Legierung [S. 579], steht ihr an mech. Eigenschaften etwas nach, übertrifft sie aber schmelztechn. etwas. CZOCHRALSKI. [S. a. Nachtrag.] Wesentlich sind in diesen Lagermetallen, HART (*Metall-Techn.* **46**, (1920) 73), im besondern in dem noch andere Bestandteile aufweisenden bei etwa 370° schm. „Calciumlagermetall" von Schaefer & Schael, die harten (aber etwas weniger hart als Schmiedeisen) Pb-Ca-Kristalle, die die eigentliche Lauffläche darstellen und in einer schmiegsamen Grundmasse liegen, die fester als Pb ist. (*Met.* **1919**, 299). Ein Lagermetall enthält neben Pb-Ca geringe Mengen Al oder Cu, UNITED LEAD CO. (*D. R.-P.* 323 856, 10. 2. 1917; Priorität 26. 7. 1915); etwas Cd und Bi. MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT.

Die Legierungen mit weniger als 10 % Ca bleiben einige Zeit im Exsikkator unverändert, die andern zerfallen allmählich in schwarze Pulver. DOŃSKI. Die Legierung mit 82 % Ca überzieht sich unter Paraffinöl in Wochen mit einer dunkeln Schicht, unter der der Metallglanz erhalten ist. MOLDENHAUER u. ANDERSEN. — Starkes Erhitzen im Kohlentiegel zers. die Legierung mit 17 % Ca nicht. CARON. Bei 900° bis 1000° in der Leere

nimmt der Ca-Gehalt der 21 %ig. Legierung in 20 Min. kaum zu. Erhitzen an der Luft bedeckt mit einer Schicht von CaO und Ca_3N_2. HACKSPILL.— Feuchte Luft und W. wirken ähnlich wie auf Pb-Mg, aber nicht so schnell, E. A. ASHCROFT (*Trans. Faraday Soc.; Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 594). W. greift in der Kälte langsam; sd. schnell an unter B. von CaO und Pb-Pulver, HACKSPILL; erst Legierungen von 6% Ca ab, DOŃSKI; von 17% Ca ab lebhaft. CARON. — C wird von der Legierung mit 1% Ca aufgenommen und kann durch W.-Dampf bei schwacher Rotglut als Diamant (wahrscheinlich) abgeschieden werden. C. V. BURTON (*Nat.* **72**, (1905) 397; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 617).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) Pb_3Ca. — S. a. unter A. — Beweis für die B. aus dem Schmelzfluß: Die Schmelzkurve hat zwischen 24.6 und 26.4 At.-% Ca einen ausgeprägten Höchstpunkt. Die Zeitdauer der eutektischen Krist. wird bei 330° und 25.5 At.-% Ca Null. — U. Mk. helle abgerundete Kristalle. Schmp. 648°. K. und h. W. zers. nicht merklich. — Gef. 6.5% Ca [ber. 6.05]. DOŃSKI.

b) Pb_3Ca_2. — Aus 10 g Pb-Ca mit 21% Ca und 20 g Pb bei 950° bis 1100° in der Leere (1 1/2 Stdn.). — Kristallinisch. D^{19}. 7.6. Schmp. 775°. HACKSPILL (228).

		HACKSPILL.	
Pb	88.49	88.0	88.0
Ca	11.51	11.8	12.1
Pb_3Ca_2	100.00	99.8	100.1

Die erste Probe von oben, die zweite von unten aus dem Eisenschiffchen. HACKSPILL.

II. Blei, Calcium und Sauerstoff. IIa. Allein. A. *Calciumplumbite* (?). — Normale nicht bekannt.

B. *Calciumplumbate.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Aus geschm. Pb und glühendem CaO unter Luftzutritt. So entsteht allgemein Erdalkaliplumbat. J. MARX (*D. R.-P.* 79454, 4. 3. 1893). — 2. Eintragen von Pb in die Lsg. von CaO in geschm. Alkalihydroxyd [s. die Ba-Verb., S. 580]. MEUNIER. — 3. Beim Erhitzen von CaO mit PbO wird lebhaft O aufgenommen. FRÉMY. Die Entstehung eines Plumbats scheint mindestens das Einhalten einer gleich bleibenden Temp. zu verlangen. SEIDEL (28). — Die nach e, γ) entstehenden Verbb. sind bei weniger als 2 Mol. CaO und 1 Mol. PbO_2 brauner als Ca_2PbO_4. CRUM.

b) $CaPb(PbO_4)$. *Calciumbleiorthoplumbat.*— Man erhitzt eine innige Mischung aeq. Mengen (5.6 und 22.3 g) von CaO und ausgeglühtem PbO im Kölbchen aus schwer schm. Glase mit flachem Boden unter langsamem Durchleiten CO_2-freier Luft im Luftbad 40 Stdn. auf 450° bis 480° oder nach dem Anfeuchten mit W. zunächst 20 Stdn. und nach nochmaligem Mischen und Befeuchten weitere 3 Stdn. Die M., von der 0.1 g bei Dest. mit KJ und HCl so viel J frei macht, daß 3.45 ccm 0.1 n. $Na_2S_2O_3$ verbraucht werden, enthält noch 3.58% CaO und 3.28% $CaCO_3$. Das 93.14%ige Präparat erfordert theor. 3.59 ccm $Na_2S_2O_3$. — Ziegelrotes lockeres Pulver, etwas heller als Mennige. Nach Erhitzen auf mindestens 540° (kalt) dunkel fleischfarben, wohl wegen B. von Ca_2PbO_4. Indessen verbraucht dann 0.1 g noch 2.67 ccm $Na_2S_2O_3$, wohl weil durch die Ggw. von freiem CaO ein Teil des durch Zers. entstandenen PbO gleichfalls in Ca_2PbO_4 übergeht. Unl. in Wasser. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **241**, (1903) 144).

c) $3CaO,4PbO_2$ (?). — Unbekannt. Bekannt ist das saure Salz $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$. [S. unter IIb.]

d) CaO,PbO_2,xH_2O. *Calciummetaplumbat.* $CaPbO_3,xH_2$. α) *Wasserfrei.* — Ueber die B. beim Verblasen von Bleierzen s. S. 33 unten, 34. — Ist aus gleichen Mol. CaO und PbO durch Glühen an der Luft nicht zu erhalten [s. unter b)], vielleicht aber

unter 500°. — Man erhitzt $Ca_2PbO_4,4H_2O$ auf 250° unter Ausschluß des CO_2 der Luft (in einem mit Asbestpfropfen lose verschlossenen Rohr). Es gehen 3 Mol. H_2O fort (gef. 11.8%, ber. für die 97%ige Verb. 12.36, für die reine 12.75) und hinterbleibt ein Gemenge gleicher Mol. $CaPbO_3$ und $Ca(OH)_2$ (gef. 17.05% $Ca(OH)_2$, ber. 17.6). Das $Ca(OH)_2$ wird durch CO_2-freies W. entfernt. — Auch aus δ). — Hell schokoladenbraunes Pulver. Glühen zers. in Ca_2PbO_4, PbO und O. W. löst nicht; gibt nach längerer Zeit γ). G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **233**, (1895) 502 [IV]).

β) *Mit unbekanntem Wassergehalt.* — Beim Kochen von alkal. K_2PbO_3-Lsg. mit CaO bindet 1 Mol. CaO annähernd 1 Mol. PbO_2, ohne daß die gelbbraune Verb. rein ist. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert.*, *Breslau* **1878**, 181; *J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 203).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus α) bei längerem Stehen mit W. Trocknen in gelinder Wärme oder über H_2SO_4. — Zimtbraunes lockeres zartes Pulver. Verliert das H_2O bei 300°. KASSNER (IV, 504).

		KASSNER.	
CaO	16.9	16.21	
PbO_2	72.1	71.74	
H_2O	10.8		11.1
$CaO,PbO_2,2H_2O$	99.8		

δ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man verreibt Ca_2PbO_4, das durch Müllerseide gebeutelt und vorteilhaft durch nicht zu starkes Glühen (sonst verläuft die Umsetzung unvollständig) erhalten ist, mit W., setzt in Anteilen von 3 bis 5 g unter Umrühren Na_2O_2 so lange zu, bis der Brei mit W. einen rein weißen Nd. gibt, wäscht in einem Kolben durch Dekantieren bis zur neutralen Rk. des W. aus, trennt von kleinen Mengen eines rötlich-gelben Körpers (vermutlich nicht umgesetztem Orthoplumbat), saugt ab und trocknet auf Thontellern, schließlich im Exsikator. Enthält kein Na; dagegen 1.35% $CaCO_3$. B. GRÜTZNER u. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* **233**, (1895) 514). — 2. KOH führt Ca_2PbO_4 in d, δ) nur dann über, wenn das Ca_2PbO_4 bei mäßiger Rotglut erhalten ist. Man digeriert mit 33%ig. KOH bei gewöhnlicher Temp., wobei der Nd. voluminös und bald darauf unter Weißfärbung kristallinisch wird, wäscht aus und trocknet. Enthält 0.63% $CaCO_3$. GRÜTZNER u. HÖHNEL (516). Man schüttelt [A] mit k. KOH an, erwärmt schwach, läßt mehrere Tage unter zeitweisem Schütteln stehen, gießt KOH ab und wäscht mit ausgekochtem und unter CO_2-Abschluß erkaltetem W. Oder [B] man schüttelt 250 g locker gebranntes Ca_2PbO_4, das nahezu frei von $CaCO_3$ ist, mit 130 g W. in einem Erlenmeier-Kolben, fügt eine Lsg. von 120 g KOH in 110 g W. hinzu, unterhält die eintretende Erwärmung 1 bis 2 Stdn., läßt 2 Tage unter häufigerem Schütteln stehen, wäscht die Verb., der kein $CaCO_3$ mehr beigemengt ist, mit etwa 40 l W., durch das längere Zeit CO_2-freie Luft geblasen worden ist, und trocknet über H_2SO_4 im Vakuumexikkator. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **237**, (1899) 410 [VI]).

Weißes Pulver, u. Mk. isotrope Würfel, GRÜTZNER u. HÖHNEL (514), KASSNER (VI, 410); nach (2) mit kaum einem Stich ins Gelbe, GRÜTZNER u. HÖHNEL; nach (2, B) sehr locker, mit schwachem Gelbstich, Würfel viel kleiner als nach (2, A), zum Teil miteinander zu drusenartigen Gebilden verwachsen, deren Kern wohl unverändetes Ca_2PbO_4 ist. KASSNER (VI, 411). — Verliert etwas H_2O schon beim Trocknen in der Leere, bei 60° bis 70° 0.26%, bei 115° 1.01%; bei 120° beginnt Zers. unter schwacher Gelbfärbung. Beim Glühen im Rohr entweicht H_2O und O und bleibt ein gelber bis brauner Rückstand. GRÜTZNER u. HÖHNEL (514, 515). Im Strome CO_2-freier Luft bei 130° keine Gew.-Abnahme, bei 180° schwache Abgabe von W. unter Hellzimmetfärbung, von 200° ab lebhafter; bis 250° sind etwa 3/4 des H_2O (gef. 13.7 und 14.1%) auszutreiben

[s. $Ca_2Pb_2O_7$] bis 300° noch nicht sämtliches; erst durch schnelles Erhitzen unter Luftabschuß auf 350° wasserfrei. Der nach dem Erhitzen auf 300° bleibende Rückstand erwärmt sich beim Anrühren mit wenig W. deutlich (CaO). KASSNER (VI, 414). — W., auch h., verändert nicht (Unterschied von Na_2PbO_3); etwas Alkalicarbonat enthaltendes scheidet beim Erwärmen PbO_2 ab. HNO_3, verd. H_2SO_4 und verd. Essigsäure scheiden beim Kochen sämtliches Pb als PbO_2 ab. Konz. H_2SO_4 entwickelt O und bildet $PbSO_4$. HCl entwickelt reichlich Cl unter Abscheidung von $PbCl_2$. CO_2 wirkt in der Kälte wenig, schneller beim Erwärmen unter B. von PbO_2. GRÜTZNER u. HÖHNEL (514).

GRÜTZNER u. HÖHNEL.

	nach		(1)		Mittel	(2)		Mittel
CaO	15.27	17.41	17.19	17.22	16.75	17.68	17.80	17.49
PbO_2	65.07	64.56	64.19	64.29	65.19	64.02	64.05	64.44
H_2O	19.64	17.79	17.79	17.92	18.07	16.88	17.02	17.06
$CaPbO_3,4H_2O$	99.98				100.01			98.99

KASSNER.

	nach (2, A)		Mittel	(2, B)		Mittel
CaO	17.91	17.4	16.50	20.2	20.97	18.05
PbO_2	65.2	68.5	64.58	65.07	65.30	64.40
H_2O	13.6	13.2	17.7	13.08		15.71
			98.78			98.16

Die einzelnen gef. Zahlen stammen aus verschiedenen Proben, können also nicht addiert werden. P. — Nach (1) außerdem gef. 0.596 % CO_2, nach (2) 0.28, d. h. 1.35 und 0.63 % $CaCO_3$. Berücksichtigt man diese und rechnet die gef. Durchschnittzahlen auf die $CaCO_3$-freie Verb. um, so ergeben sich die oben unter „Mittel" angeführten Werte. Die Zahlen für H_2O sind zu niedrig, weil beim Trocknen in der Leere schon etwas H_2O fortging. GRÜTZNER u. HÖHNEL (516). — Der gef. zu hohe Gehalt an CaO rührt wohl von unverändertem Ca_2PbO_4 her. Rechnet man den Ueberschuß darauf und die gef. Zahlen auf die davon freie Verb. um (wobei von B. nur die erste Analyse berücksichtigt wurde), so erhält man die oben unter „Mittel" angeführten Werte. Die ungenauen Zahlen für H_2O sind eine Folge des hartnäckigen Festhaltens des W. durch CaO. Ber. für $CaPO_3,3H_2O$: 16.05% CaO, 68.46 PbO_2, 15.46 H_2O. KASSNER (VI, 413).

e) $2CaO,PbO_2,xH_2O$. *Calciumorthoplumbat.* Ca_2PbO_4,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — [Von W. CRUM (1845) erhalten?] — Aus einem innigen Gemenge gleicher Teile $Ca(OH)_2$ und PbO oder von 2 Mol. $CaCO_3$ und PbO unter Luftzutritt bei mittlerer Rotglut (etwa 850°), im kleinen über dem Bunsenbrenner, in größerm Maßstabe im Gasmuffelofen, bis verd. HNO_3 kein Aufbrausen mehr gibt und das Filtrat durch H_2S-W. nur noch schwach bräunlich gefärbt wird. Die M. enthält 97 % Ca_2PbO_4. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 113 [I]; 232, (1894) 376 [III]). PbO kann durch $PbCO_3$ oder andere Verbb., die beim Erhitzen an der Luft PbO liefern, ersetzt werden. G. KASSNER (*D. R.-P.* 52459, 27. 7. 1889). Nach KASSNER (I) auch in kleinen Mengen äußerst schwer rein zu erhalten. Man erhitzt $^3/_4$ Stdn. $CaCO_3$ + PbO im Verbrennungsrohr im Luftstrom. K. WEDEMEYER (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 264).

Gelblichrotes schweres Pulver, das sich im Aussehen kaum von gepulvertem PbO unterscheidet. KASSNER (I). D. des 97%ig. 5.71. KASSNER (III, 377). — Die Dissoziationsspannungen bei verschiedenen Tempp. sind niedriger als beim BaO_2 und betragen:

bei t°	880	940	950	1020	1060	1070	1100	1110
mm Hg	47	112	117	350	557	570	940	1040

H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 117, (1893) 109). Der O wird beim Erhitzen allmählich abgegeben. Reduktionsmittel scheiden Pb ab. G. KASSNER (*Chem. Ind.* 13, (1890) 392 [II]). Verhalten wie das des Ba_2PbO_4 [S. 580]. KASSNER (I). — Einw. von k. W. liefert β), von h. unter Druck $CaH_2Pb_2O_6$.

[S. dieses.] KASSNER (III, 377). Erhitzt man die Mischung mit der ber. Menge von zerriebenem $KHCO_3$ und etwas W. auf 40° so steigt von dem Augenblick an, in dem das Gemenge sich zu bräunen beginnt, die Temp. schnell bis zum Sdp. des W. KASSNER (I). CO_2 spaltet in Ggw. von W. beim Erhitzen O ab. G. KASSNER (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 225 [V]). Verd. Säuren liefern in der Kälte sofort braunes PbO_2. KASSNER (III, 380). — Anwendung zur Darst. von O oder von Bleich- und Oxydationsgemischen neben reinem PbO, G. KASSNER (*D. R.-P.* 52459, 27. 7. 1889; *Z. ges. Kohlens.* **1896**, Nr. 6; IV), G. KASSNER u. GEBR. SCHULTZ (*D. R.-P.* 85020, 15. 4. 1894; *C.-B.* **1896**, I, 783); zum Reinigen von Al-Salzlsgg. von Fe, KASSNER (III, 376); für Zündhölzer, KASSNER (II); in der Glasfabrikation und Keramik, G. KASSNER (*Dingl.* **278**, (1890) 468); als O-Ueberträger bei Aschenanalysen. W. KWASNIK, sowie K. WEDEMEYER (*Arch. Pharm.* **228**, (1890) 178, sowie **230**, (1892) 263). — Gef. 4.35% wirks. O (ber. 4.56). WEDEMEYER.

„*Calcium plumbicum purum*" von E. MERCK enthält 38.2% CaO, 38.4 PbO, 23.3 Pb_3O_4, hat also einen Ueberschuß an PbO und CaO (für Ca_2PbO_4 ber. 65% Pb_3O_4). CO_2 unter 8 Atm. ändert die Zus. in 34.05% $CaCO_3$, 6.64 PbO_2, 59.7 $PbCO_3$. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* **38**, (1914) 560).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man rührt unter mäßigem Glühen dargestelltes α) mit wenig W. an, läßt bei CO_2-Ausschluß unter gelegentlichem Rühren (um das Zusammenbacken zu einer festen M. zu verhindern) mehrere Tage stehen und trocknet in der Leere über H_2SO_4 ein. — Nahezu farblose und durchsichtige, zu einer gelblichweißen M. zusammengehäufte Kriställchen. Gibt bei 100° viel H_2O ab, wird aber bei 145° noch nicht wasserfrei. KASSNER (III, 377). Deutliche Mengen H_2O gehen erst bei 160° und darüber, 3 Mol. bei 240° bis 250° fort [s. $CaPbO_3$, S. 588]. KASSNER (IV, 502). Verd. Säuren, selbst Essigsäure, zers. in der Kälte sofort zu braunem PbO_2. [S. dagegen $CaH_2Pb_2O_6$, S. 592.] — Gef. 16.42% H_2O, in einem technischen Präparat 17.1 (ber. 17.02). KASSNER (III, 377).

γ) *Mit unbestimmtem Wassergehalt.* — Man erhitzt die Lsg. von 1 T. $Pb(NO_3)_2$ mit dem Gemisch von 3 Mol. Kalkmilch und 16 T. Chlorkalklsg., D. 1.08, allmählich auf 71°, rührt 5 Stdn. und erwärmt die abgegossene Fl. noch 3 Stdn. mit 10 T. Chlorkalklsg. — Schwach braun. Beim Trocknen unverändert. Unl. in W. HNO_3 löst CaO und hinterläßt pechschwarzes kristallinisches PbO_2, das durch Zerreiben braun wird. W. CRUM (*Ann.* **55**, (1845) 218).

C. *Calciumpolyplumbate.* — Die sauern s. unter II^b. — a) *Allgemeines.* — Wohl *kondensierte.* — Die Verb. b) dürfte $(Ca_2Pb_4O_{10})x$ zu schreiben sein, worin x eine ganze Zahl oder eine Zahl mit einem Bruch bedeuten kann. KASSNER (IV, 507).

b) $Ca_2Pb_4O_{10}$. *Calciumtetraplumbat.* — Wohl weiter *kondensiertes.* — Aus $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$ [s. unter II^b, B, b)] bei 380° bis 400°. Gef. Verlust von 1.49 und 1.71, im Mittel 1.60% H_2O (ber. für 1 Mol. 1.6). — Aschgraubraunes Pulver. CO_2-freies W. löst praktisch kein CaO (gef. 0.9%). KASSNER (IV, 505; *D. R.-P.* 82583, 1. 8. 1894).

D. *Calciumperplumbat.* $CaPb_2O_6$ *oder* $Ca_2Pb_2O_7$. — Noch nicht annähernd rein erhalten. — In den Verbb. ist Ringbildung anzunehmen:

```
          O
          ‖
   ╱O—Pb—O
Ca         |    oder  Ca<O/O>Pb—O—O—Pb<O/O>Ca.
   ╲O—Pb—O
          ‖
          O
```

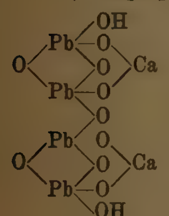
— 1. Man erhitzt $CaPbO_3$, $4H_2O$ längere Zeit (1 bis 20 Stdn.) in einem Strome CO_2-freier Luft auf etwa 250° (270° bis 290° ist ungünstiger, 330° völlig ungeeignet). Die M. enthält

höchstens 10 % der Verb. KASSNER (VI, 416). Anwendung von reinem O erhöht die Ausbeute nicht, sodaß keine Oxydation, sondern eine Umlagerung im Mol. eintritt und man den O entbehren kann. KASSNER (VII, 451). — Erhitzen von Ca_2PbO_4, $4H_2O$: — 2. (1 bis 2 g) 2 Stdn. auf 260° bis 280° im CO_2-freien Luftstrom. Trocknen ist nicht nötig. Sechsstündiges Erhitzen verringert den Gehalt des Prod. an wirksamem O. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **238**, (1900) 452 [VII]). — 3. (2 g) in reinem und trocknem O 2 Stdn. bei 250° bis 260°. KASSNER (VII, 454). — 4. in reinem N 1 1/2 Stdn. auf 245° bis 255°. KASSNER (VII, 455). — 5. im geschlossenen Rohr unter Luftverd. 5 Stdn. auf 240° bis 245°. Man bringt $Ca_2PbO_4,4H_2O$ in ein im stumpfen Winkel gebogenes Reagensrohr ein, zieht den abwärts geneigten Schenkel zur Kapillaren aus, macht möglichst luftleer, schm. zu, bringt den beschickten Schenkel in ein Heißluftbad und den leeren abwärts gehenden in die freie Luft. KASSNER (VII, 455). — Aus den wasserfreien Ausgangsverbb. nicht zu erhalten. CaO ist beigemengt. KASSNER (VII, 457). — Rötlichbraunes Pulver. W. entwickelt O, kaum noch, wenn bei der Darst. die Temp. auf 330° gestiegen ist; lebhafter mit Säuren, besonders HNO_3. Diese lösen reichlich Blei. KASSNER (VI, 416, 422). W. färbt olivgelb. A. wirkt nicht. KASSNER (VII, 453). — Gef. nach (1) aus dem Gew.-Verlust beim Behandeln mit verd. HNO_3 oder W. 0.48, 0.30 und 0.28 % O, KASSNER (VI, 420); genauer volumetrisch in 2 g nach (2) 2.26 und 2.7 ccm O, (3) 4.4 (bei andern Vers.-Bedingungen weniger), (4) 2.85 (unter abgeänderten Bedingungen weniger), (5) 1.87. KASSNER (VII, 452).

II^b. Mit Wasserstoff. A. *Calciumplumbit. Sauer.* [$Ca(HPbO_2)_2$.] — Aus der gelben Lsg. von PbO in $Ca(OH)_2$-W. durch Verdunsten. — Kleine Spieße. Schmeckt ätzend. Wl. in W. Die Lsg. schwärzt Wolle, Nägel und Horn. KARSTEN (*Scher. J.* **5**, (1801) 575); BERTHOLLET (*Ann. Chim.* **1**, (1789) 52).

B. *Calciumpolyplumbate. Saure.* a) *Allgemeines.* — Aehneln den Alkalipolysilikaten in der Reihenbildung, unterscheiden sich von ihnen durch das Verhalten gegen Wasser. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **255**, (1917) 134). Außer den Verbb. b) bis d) dürfte es noch andere geben. KASSNER (III, 387).

b) $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$. *Calciumtetraplumbat. Saures.* — Konstitution:



Aus $CaH_2Pb_2O_6$ bei 300° bis 320° durch Kondensation von 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. H_2O (gef. 1.6, 1.69 u. 1.5 %, im Mittel 1.57; ber. 1.6). — Gelbliches lockeres einheitliches Pulver. Geht bei 380° bis 400° in $Ca_2Pb_4O_{10}$ [s. unter II^a, C, b), S. 590] oder eine komplexere Verb. über. KASSNER (IV, 505).

c) $CaH_2Pb_3O_8$. *Calciumtriplumbat. Saures.* — Man rührt mit wenig W. angeriebenes d) mit überschüssiger 10 %ig. HNO_3 an, läßt 10 Min. stehen und trocknet bei 110°. — Graubraun. — Gef. 7.3 % CaO, 5.3 O, 2.74 H_2O (ber. 7.14, 5.00, 2.27). KASSNER (III, 384).

d) $CaH_2Pb_2O_6$. *Calciumdiplumbat. Saures.* Konstitution:

OH / Pb—O / O < O > Ca. / Pb—O / OH

— Aus Ca_2PbO_4 durch Hydrolyse unter Druck. Man rührt es in einer verschraubbaren silbernen Büchse mit W. zu einem dünnen Brei an, verschließt, erhitzt auf 150°, rührt den steifen Brei sorgfältig durch unter Zerdrücken der Klümpchen, erhitzt wieder auf 150°, trocknet bei lose aufgesetztem Deckel bei 110°, zieht aus dem schmutzig gelben, grünstichigen sehr voluminösen lockeren Pulver das freie $Ca(OH)_2$ durch mehrmalige Behandlung mit

CO_2-freiem W. unter Luftabschluß oder mit verd. Säuren aus und trocknet bei 105°. — Gelbes Pulver. KASSNER (III, 379; *D. R.-P.* 82583, 1. 8. 1894). Gelblich olivgrün. Spaltet bis 310° die Hälfte des gebundenen H_2O [s. $Ca_4H_2Pb_4O_{11}$ unter b)] ab, wobei es einen Stich dunkler wird, bei 380° bis 400° die andere Hälfte [s. $Ca_2Pb_4O_{10}$ unter I[a], C, b)] unter Aschgraubraunfärbung; verliert bei 550° auch O (gef. 5.76% H_2O + O) und wird fleischfarben. KASSNER (IV, 505). Liefert beim Glühen ein Gemenge von 1/2 Mol. Ca_2PbO_4 und 1 1/2 Mol. PbO_2, welch letzteres die M. tief dunkel färbt und bei weiterem Glühen in PbO + O zerfällt, sodaß der Glührückstand nach dem Erkalten blaßleberbraun ist. Verd. Säuren (z. B. 10%ig. HNO_3 oder Essigsäure) zers. langsam (z. B. in 3 Tagen unter zeitweiligem Umrühren noch nicht vollständig) zu PbO_2, wobei die Farbe von Gelb durch Graubraun in tiefes Schwarz übergeht. Als Zwischenprod. entsteht c). — Gef. 3.45% H_2O (ber. 3.2). KASSNER (III, 379).

III. Blei, Calcium und Schwefel. A. *Calciumbleisulfid* (?). — Lsgg. von PbS in CaS oder Verbb. entstehen neben Pb wahrscheinlich [vgl. S. 286] bei der Verhüttung von Bleiglanz, also beim Erhitzen von PbS mit CaO + C, MENZEL, auch im el. Ofen, O. W. BROWN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 9, (1906) 113); außer bei Einw. von Ca bei der von CaH_2. PERKIN; PERKIN u. PRATT.

B. *Calciumbleisulfate.* a) $CaPb_2(SO_4)_3,2H_2O$. — *Natürlich.* — Aus einem Mineral von Boleo bei Santa Rosalia in Niederkalifornien (Mexiko), das E. MALLARD u. E. CUMENGE (*Compt. rend.* 113, (1891) 519; *Bull. soc. franç. minér.* 14, (1891) 283) fälschlich für Bleivitriol hielten, nach Ausziehen des überschüssigen $CaSO_4$ mit W. — Gef. 19.64% $CaSO_4$, 74.76 $PbSO_4$, 5.20 H_2O, Summe 99.60. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 45, (1893) 32).

b) $(Ca,Pb)SO_4$. — Ist in Verb. mit CaH_2SiO_4 als *Röblingit* (s. unter Pb und Si] bekannt.

C. *Calciumbleithiosulfat.* $Ca_2Pb(S_2O_3)_3.4H_2O$. — [Isomorphe Mischung ?] — Aus der Lsg. von PbS_2O_3 in wss. CaS_2O_3 durch A. Sulfate trüben die Lsg. nicht. — Weiße Kristallkörner. W. zers. teilweise. — Gef. 17.00% CaO, 30.29 PbO (ber. 16.12, 32.07). C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 313).

D. *Calciumbleidithionat.* $(Ca,Pb)S_2O_6,4H_2O$. — *Mischkristalle.* — Optisch zweiachsig, bei vorwiegendem Pb positiv, bei wenig negativ. R. BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* 1885, I, 112).

IV. Blei, Calcium und Halogene. A. *Calciumfluorid mit Bleisulfat.* — 1 Mol. $CaFl_2$ gibt mit 1 oder 2 Mol. $PbSO_4$ sehr leicht eine dünne Schmelze, die im ersten Falle zu einer dichten schwammigen M. von unebenem, nicht kristallinischem Bruch, im zweiten zu einer gelbweißen dichten steinigern erstarrt. Die weniger vollständige Schmelze von 1 Mol. $CaFl_2$ mit 4 Mol. $PbSO_4$ erstarrt zu einer gelblichen blasigen, bröckeligen, körnigen, nicht kristallinischen M. — Das Gemenge von 1 Mol. $CaFl_2$ mit 1 Mol. $PbSO_4$ und 1 Mol. CaO gibt unter B. von $CaSO_4$ und freiem PbO eine sehr dünnflüssige Schmelze, die zu einer blaßgrauen kristallinisch-blätterigen M. erstarrt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, (1830) 298).

B. *Calciumbleichloride.* a) *Mit* Pb^{II}. a[1]) *Feste Gemenge.* — Die el. Leitfähigkeit des festen (zu Pastillen gepreßten pulvrigen) $PbCl_2$ wird durch $CaCl_2$ (5%) nicht erhöht. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18. (1912) 552).

a[2]) *Das System.* — Die Schmelze der Bestandteile liefert ein einfaches Eutektikum mit 83 Mol.-% $PbCl_2$ bei 468°, C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) II, 500); mit 83% $PbCl_2$ bei durchschnittlich 467°. O. MENGE (*Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 206). Tempp. der ersten Kristallisation:

Mol.-% $PbCl_2$	0	10	20	30	40	50	60	65	70	80	85	90	95	100
t°	772	730	700	670	630	608	570	545	500	490	477	485	489	495

Haltepunkte meist bei 465° bis 467°. Bei 85 Mol.-% $PbCl_2$ Dauer 170 Sek. SANDONNINI.

Beginn der Krist. (in Klammern aus den Erhitzungskurven):

% $PbCl_2$	0	5	10	20	30	50	70	87	90	95	100
t°	777	766 (773)	756 (763)	748	717 (727)	704	587	480	472	483	496

$CaCl_2$ löst merkliche Mengen $PbCl_2$ krist. nicht. Beim eutektischen Punkte anscheinend auch Schnittpunkt der beiden Kurven der beginnenden Krist. Die eutektische Krist. erfolgt in den $PbCl_2$-armen Schmelzen mit starker Verzögerung; die erste Krist. des $PbCl_2$ unregelmäßig. — Weiße undurchsichtige M.M.; mit 0 bis 50% $PbCl_2$ strahlig wie $CaCl_2$, sonst feinkörnig. Dünnschliffe mit 5 bis 70% $PbCl_2$ zeigen u. Mk. $CaCl_2$, solche mit 87.9 und 95% $PbCl_2$ dieses primär ausgeschieden, beide in Dendriten. Die von $CaCl_2$ löschen parallel zur Längsrichtung der Aeste, die von $PbCl_2$ schief dazu aus. Sie sind umgeben von dem nahezu undurchsichtigen Eutektikum. Das reine Eutektikum besteht aus parallelen Lamellen, die abwechselnd durchsichtig (jedenfalls $CaCl_2$) und undurchsichtig ($PbCl_2$ mit mech. Einschlüssen) sind. Menge.

a[3]) Ca_2PbCl_6,xH_2O (?). — Wahrscheinlich ähnlich der Mg-Verb. [S. 598]. — Aus der reichlichen Lsg. von $PbCl_2$ in konz. sd. wss. $CaCl_2$. — Blättchen. R. Otto u. D. Drewes (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 498).

b) *Pb^{IV}-Verbindung.* $16CaCl_2,PbCl_4$. — *In Lösung.* — Sättigen konz. mit $PbCl_2$ vermischter $CaCl_2$-Lsg. mit Cl. Abgießen. — Tiefgelb. In verschlossenen Gefäßen ziemlich haltbar. — Viel W. und Alkalicarbonate scheiden PbO_2 ab. Die Fl. fällt MnO_2 aus $MnCl_2$; Bi-Salze nicht; aus $Pb(NO_3)_2$ einen weißen, in der Hitze sich nicht verändernden Nd., aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen weißen Nd., der beim Erhitzen in PbO_2 übergeht; löst Blattgold leicht; bleicht organische Farbstoffe und bräunt Kohlenhydrate. — Gef. 10.07% Ca, 3.01 Pb, 20.00 Cl (ber. 10.01, 3.23, 19.99). J. Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 325).

c) *Calciumbleioxychlorid.* $Ca_2Pb_2O_3Cl_2,4H_2O$. — Man kocht konz. $CaCl_2$-Lsg. mehrere Stdn. mit überschüssigem PbO unter Ersatz des verdampfenden W., filtriert, läßt erkalten, wäscht die Abscheidung mit A. und trocknet auf Papier. Die etwas alkal. Mutterlauge gibt beim Eingießen in stark überschüssiges k. W. einen reichlichen weißen amorphen Nd. von $3PbO,PbCl_2,3H_2O$. — Weißer kristallinischer Nd. Sd. W. färbt gelb. — Gef. 11.79% Ca, 60.04 Pb, 10.60 Cl (ber. 11.67, 60.43, 10.36). G. André (*Compt. rend.* **104**, (1887) 359).

C. *Calciumbleijodid.* $CaPb_2J_6,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. Bildungswärme $CaJ_2,2PbJ_2$ —10.99 WE. — Schwach rot getönt. Lösungswärme +16.61 WE. A. Mosnier (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 401).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Wie die Sr-Verb. [S. 584] in 4 bis 5 Tagen. Bildungswärme für H_2O fl. +11.300, fest +1.30 WE. — Gelbliche reguläre Oktaeder. Im Licht bildet sich $CaJ_3,15H_2O$, wie bei der Sr-Verb. Dieser ähnlich im Verhalten beim Erhitzen, gegen W., A. und Ae. Lösungswärme +5.30 WE. Mosnier.

		Mosnier.	
Ca	2.98	3.08	3.02
Pb	30.84	30.22	30.45
J	56.78	56.24	56.42
H_2O	9.38	9.42	9.40
$CaPb_2J_6,7H_2O$	99.98	98.96	99.29

V. Blei, Calcium und Phosphor sowie Kohlenstoff. A. *Calciumbleichloridphosphate.* a) $(Ca,Pb)_5Cl(PO_4)_3$. — Ca in erheblichern Mengen enthaltende (meist braune nierenförmige) Abarten des Pyromorphits [S. 425] gehen als *Miesit* (D. 6.4) und *Polysphärit* (D. 5.9 bis 6.1).

b) *Calciumbleiphosphat-Bleichlorid.* — *Nussierit.* — Mit Pyromorphit zusammen. — Sehr stumpfe Rhomboeder. D. 5.0415. Gelb, grünlich oder graulich; schwach fettglänzend. Erstarrt nach dem Schmelzen vor dem Lötrohr weißlich. $Na_2B_4O_7$ gibt ein gelbliches Glas. Ll. ohne Aufbrausen in HNO_3. — Gef. 12.30% CaO, 46.50 PbO, 7.65 $PbCl_2$, 19.80 P_2O_5; außerdem 2.44 FeO, 7.20 SiO_2, 4.06 As_2O_5 und (Verlust 0.05%). G. Barruel (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 217; *J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 10).

B. *Calciumbleicarbonate.* a) $(Ca,Pb)CO_3$. — α) *Plumbocalcit.* — Hexagonal rhomboedrisch-hemiedrisch; isomorph mit Kalkspat. Härte 3. Breithaupt; Dufrénoy; Kenngott. Rhomboederwinkel etwa 75°. Lacroix. D. 2.824, Johnston; 2.772, Kenngott; 2.746 bis 2.748, des Cloizeaux; 2.72 bis 2.74. Milchweiß bis gelb. Lacroix.

Gehalt an $PbCO_3$: aus Bleiberg (Kärnten) Kristalle 23.75%, ihre Rinde (D. 2.92) 14.13. Schöffel (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 80); aus Leadhills 2.34, Delesse (*Berz. J. B.* **26**, (1847) 576), 7.74, v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **12**, (1854) 701), 1.5 bis 5.2, Collie bei C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., *Ergänz. II*, Leipzig 1895, 92); aus Wanlockhead (Schottland) 7.8, Johnston (*Edinb. J. Sci.* [2] **6**, (1832) 79; *Pogg.* **25**, (1832) 312); 2.7 bis 9.5. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **8**, (1885) 36). — Undurchsichtige Kalkspatkristalle von Leadhills enthalten bis 9.5% $PbCO_3$, durchsichtige weniger. N. Collie (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 91).

β) *Plumboaragonit.* — Aragonit von Leadhills, D. 2.9, enthält bis 1.3% $PbCO_3$. Collie.

b) $2CaCO_3,Pb(OH)_2$ [?]. — Eine Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. entsteht bei anhaltendem Schütteln von stark überschüssiger basischer Bleiacetatlsg. mit gefälltem $CaCO_3$ oder Schlämmkreide. — Als Farbstoff wegen der mangelhaften Deckkraft wertlos. NH_4Cl-Lsg. entzieht das $Pb(OH)_2$, Rohrzuckerlsg. nicht. E. Euston (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 383).

C. *Calciumbleicyanid* (?). — $Pb(CN)_2$ löst sich nicht in wss. $Ca(CN)_2$. Scheele.

VI. Blei-Calcium mit andern Metallen. A. *Mit Kalium und Natrium.* — Wie Pb-Ba-K oder -Na [S. 583]. Hanemann u. Stockmeyer.

B. *Mit Baryum.* a) *Allein.* a[1]) *Das System.* — Pb wird durch 2 oder 3 Erdalkalimetalle vielfach härter als durch die gleiche Menge von einem. Legierungen mit selbst 99 bis nahe an 100% Pb sind härter als Pb-Sb. F. C. Frary u. St. N. Temple (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 523).

a[2]) *Einzelne Legierungen.* — Wie Pb-Ba-Na [S. 583]. — Durch Elektrolyse von geschm. $CaCl_2$ und $BaCl_2$ mit geschm. Pb als Kathode werden 1% Ca und 2 Ba in das Pb eingeführt. Frary u. Temple (*Am. P.* 1158671/4); Bur. Stand. (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 27). Dieses *Ulco Hard Metal* sieht wie Pb aus; hat praktisch dasselbe spez. Gew. und denselben Schmp.; ist wie dieses bearbeitbar. Die Härte ist verschieden; eine von 13 bis 16 Brinell (Pb-Sb 17) wird nach 15 Tagen 20.7, nach eintägigem Erhitzen auf 100° 25.4. Frary u. Temple. Wird für Schrapnelle, Bur. Stand., als Ersatz für Babbittmetall (*Met.* 1919, 299) benutzt. — Legierungen mit 1.66% Ca + 1.05 Ba, 0.1 Ca + 0.75 Ba vollkommen luftbeständig. Metallbank u. Mettall. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 301380, 19. 1. 1917). Lagermetall besteht aus Pb mit 3% Ca und 1 bis 2 Ba. W. Mathesius (*Engl. P.* 156552, 5. 1. 1921). Hartbleiersatz hat wenigstens 97% Pb und 1½ bis 8 mal so viel Ba wie Ca, Th. F. Wettstein für United Lead Co. (*Am. P.* 1360339, 2. 10. 1918); enthält weniger als 2% mehrerer Erdkalimetalle. United Lead Co. (*D. R.-P.* 323852, 10. 2. 1917, Prior. 31. 7. 1915; *Norw. P.* 31901, 5. 3. 1920). *Ferry-[Frary?-]Metall* mit 96.75% Pb, 2 Ba, 1 Ca. Festigkeit etwa wie Duraluminium. Die Härte nimmt bis 150° wenig ab. Schmp. 445°. Das erstarrte wird mit der Zeit härter: Kugeldruckhärte 1 Stde. nach Erkalten 22.6, nach 7 Tagen 24.4, nach 28 Tagen 25.7. O greift nicht an (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 951).

b) *Calciumsulfat und -fluorid mit Baryum- und Bleisulfat.* — 4 T. $CaFl_2$, 5 $BaSO_4$, 6 geglühtes $CaSO_4$ und 5 $PbSO_4$ schm. bei beginnender Weißglut vollständig und dünn. Die erstarrte weiße dichte M. hat unebenen Bruch. BERTHIER.

c) *Bleicalciumbaryumnatrium.* — Eine Legierung mit 2.05% Ba, 0.8 Ca, 0.25 Na hat 2.8 kg Brinellhärte, 820 kg/qcm Streckgrenze und 2270 kg/qcm Bruchlast (normales Weißmetall mit 70% Sn um 400 kg niedrigere Bruchlast). METALLBANK u. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 301380, 19. 1. 1917).

D. *Bleicalciumstrontium.* a) *Allein.* — Eigenschaften und Verwendbarkeit wie bei Pb-Ba-Na [S. 583].

b) *Mit Baryum.* — Lagermetall aus Pb mit 3% Ca, 1 Sr, 1 Ba. MATHESIUS.

Blei und Magnesium.

A. *Bleimagnesium.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* α) *Darstellung.* — 1. Durch Zusammenschm. bei dunkler Rotglut mit Durchmischen unter einer Decke. E. A. ASHCROFT (*Trans. Faraday Soc.* 14, (1919) 271; *Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 594). Man schm. ein sorgfältig entwässertes Gemisch gleicher Teile KCl und $MgCl_2$ in einem Graphittiegel über dem Gebläse, fügt allmählich Mg zu, rührt vorsichtig mit einem eisernen Draht und trägt das Pb auf einmal ein. Legierungen mit 10 bis 15 At.-% Mg auch durch Zusammenschmelzen von Pb mit 6 bis 7%ig. (gewichtsproz.) Mg-Legierung bei 300° bis 350° im Eisentiegel unter Paraffin. N. S. KURNAKOW u. N. J. STEPANOW (*J. russ. phys. Ges.* 34, (1902) 520; 37, (1905) 668; *Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 179). Der Abbrand kann nur in H-Atm. verringert werden. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] 5, (1857) 117; *J. prakt. Chem.* 101, (1867) 375); G. GRUBE (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 117). — 2. Durch Zusammenpressen der fein zerteilten Bestandteile unter hohem Druck. Dabei entsteht eine Verb. in geringer Menge. G. MASING (*Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 275). — [3. Sollte sich nicht eine Legierung beim Erhitzen von PbO mit Mg neben Pb bilden? P.] Die Rk. verläuft mit gefahrvoller Heftigkeit, Feuererscheinung, lautem Knall und Rauchentw. unter kräftigem Fortschleudern der Masse. CL. WINKLER (*Ber.* 24, (1891) 873). — 4. Elektrolyse von geschm. $MgCl_2$ über einer Kathode aus geschm. Pb. Besser als 1. Für 1 t 15%ig. Legierung sind 2000 Kw-Stdn. nötig. ASHCROFT. Trägt man MgO in ein Gemenge aus Karnallit und $CaFl_2$ ein, so ist die Ausbeute an Legierung schlecht, weil bei der notwendigen hohen Temp. Mg sich wieder mit Cl vereinigt, emporsteigt und verbrennt. Auch mischen sich Mg und Pb wegen des großen Unterschieds der spez. Geww. schwierig. E. BECK (*Metall.* 5, (1908) 509). — Eine etwas Cu enthaltende Legierung gibt die UNITED LEAD Co. (*D. R.-P.* 323855, 10. 2. 1917, Prior. 13. 8. 1915) an.

β) *Das System.* — Schmp.-Erniedrigung beim Lösen von 1 At. Mg in 100 At. Pb 4.6° [4.4°, KURNAKOW u. STEPANOW (187)], sodaß, da die ber. mol. Erniedrigung 6.5° beträgt, Mg in Pb teils als 1- teils als 2-atomiges Mol. gel. ist. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). — Die Schmp.-Kurve hat einen der Verb. $PbMg_2$ entsprechenden Höchstpunkt bei 79 bis 81% Pb, GRUBE, 66.67 At.-% Mg, KURNAKOW u. STEPANOW (183), und 550° ± 2°, sowie zwei Eutektika bei 67 bzw. 97% Pb und 459.2° bzw. 246.9°, GRUBE; bei 15.73 bzw. 80.0 At.-% Mg und 253° bzw. 475°. KURNAKOW u. STEPANOW. [Benutzt von A. v. VEGESACK (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 391, 394, 398, 403); s. unter Pb, Sn und Mg.] Die Ergebnisse der thermischen Analyse werden durch synthetische und andere Prüfungen, GRUBE, sowie durch

das mkr. Bild der Schliffe, GRUBE, KURNAKOW u. STEPANOW, bestätigt. So treten in dem Mikrogramm der Legierung mit 80 At.-% Mg die härtern Kristalle von $PbMg_2$ reliefartig in dem Eutektikum von $PbMg_2$ und dem dunklern Mg hervor. KURNAKOW u. STEPANOW (191). — Mischkristalle sind weder thermometrisch noch mkr. nachzuweisen. Indessen steigt die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit [vgl. unter γ)], die im übrigen dem Schmelzdiagramm entspricht (Tiefpunkt bei 66.66 At.-% Mg), bei 95.5 At.-% Mg stärker an und verläuft bis 100% so steil, daß feste Lsgg. von Pb in Mg vorliegen müssen. N. J. STEPANOW (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 1151; **40**, (1908) 1448; *Ber. Berginst.* **1**, (1908) 263; *Ann. Inst. Mines Imp. Catherine* II. **3**, (1911); *Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 209 [I]; **78**, (1912) 11 [II]). Auch der Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes, der sich bei $PbMg_2$ mit 0.00250 dem des Pb nähert, spricht für die Verb., der bedeutend kleinere (0.00065) der Legierung mit 95 At.-% Mg für die in ihr vorliegende feste Lsg. STEPANOW (II, 29).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallinisch und sehr spröde. [Gilt wohl hauptsächlich für die Legierung mit 10% Mg.] PARKINSON. Mg härtet Pb viel mehr als Bi, Sn, Sb, Cd, Ag; schon 0.5% Mg verdreifacht die Härte des Pb. Erhitzen auf 220° schwächt sie etwas. Im einzelnen wird die Kegeldruckhärte des Pb (5) durch 0.5% Mg 13.5 bis 15.5 abgeschreckt (13.8 bis 13.9 geglüht), 1% 17.9 bis 19.6 (16.3 bis 16.4), 2% 22.3 bis 22.6 (19.8 bis 20.9). P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. angew. Chem.* **94**, (1916) 175, 168). Pb mit 0.5% Mg ist so hart wie Pb mit 10% Sb, mit 1 bis 4% Mg härter als mit 14% Sb (Hartbleiersatz). [S. a. Pb, Sb, Mg.] Die Legierungen sind zäher als die Sb-Legierungen. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (*D. R.-P.* 305087, 27. 2. 1915). Pb mit 0.01 bis 0.1% Mg ist hart, dehnbar und zugfest. Für Kabelbekleidungen u. ä. brauchbar. D. STENQUIST (*Am. P.* 1360045, 16. 10. 1919). Pb-Mg wird durch wenig Cu sehr zähe. UNITED LEAD Co. (*D. R.-P.* 323855, 10. 2. 1917; Priorität 13. 8. 1915). 2% oder weniger Hg macht Pb mit 2% oder weniger Mg geeigneter als Lagermetall. G. H. WORRALL für UNITED LEAD Co. (*Am. P.* 1360347, 11. 8. 1919). — In hoher Leere bei 680° dest. hauptsächlich Mg mit nur Spuren Blei. A. J. BERRY (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, (1913) 33). — Elektrischer Widerstand (W) und Temp.-Koeffizient (α) nach STEPANOW (I):

At.-% Mg	0.00	12.13	19.37	32.65	43.59	50.32	60.00	65.40
$W \times 10^6$ bei 25°	21.07	30.70	36.70	46.50	55.00	73.50	121.00	149.00
$W \times 10^6$ bei 100°	27.19	37.80	43.97	55.85	66.15	86.55	140.30	172.00
$\alpha \times 10^5$	429	335	280	284	290	253	220	220

At.-% Mg	70.42	75.13	80.71	90.42	96.97	98.24	99.25	100.00
$W \times 10^6$ bei 25°	129.00	107.00	46.00	28.00	16.60	9.00	9.00	4.40
$W \times 10^6$ bei 100°	144 50	115.00	50.00	29.45	17.60	9.86	9.86	5.63
$\alpha \times 10^5$	180	95	123	65	80	170	170	410

Die proz. Abnahme der Leitfähigkeit von 0° bis 100° ($P = [\lambda_0 - \lambda_{100}] : \lambda_0] \times 100$) fällt von 30% bei Pb auf 20% für $PbMg_2$, dann schneller weiter auf 6% für die Legierung mit 90 At.-% Mg und steigt schließlich sehr schnell, wobei die steil aufwärts gehende Kurve der prozentischen Aenderung derjenigen der Leitfähigkeit folgt. Der Temp.-Koeffizient sinkt nicht erheblich bis $PbMg_2$, hierauf schnell. [S. a. die Kurven im Original.] STEPANOW (II, 13). Legierungen aus $PbMg_2$ und Pb sind (Messungen in n.-$MgSO_4$-Lsg. gegen Ag in gesättigter $AgNO_3$-Lsg., n. Na_2SO_4 Zwischenelektrolyt) nur 0.1 Volt edler als die Mg-haltigen. (Nicht völlig sicher.) W. JENGE (*Z. anorg. Chem.* **118**, (1921) 119).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Luft und W. greifen Legierungen mit weniger als 4% Mg nicht, Säuren langsam an. HANEMANN u. STOCKMEYER. Legierungen mit weniger als 80% Pb sind an der Luft ver-

hältnismäßig beständig. GRUBE. An Mg arme Legierungen (z. B. 15 % Mg) oxydieren sich an der Luft schnell und vollständig zu einem schwarzen Pulver von Pb(OH) [S. 182] oder einem Gemenge der Hydroxyde mit Pb_2O, dann zu $Pb(OH)_2$ unter H-Entw. Sie können [s. a. unter b)] dazu dienen, einer abgeschlossenen Luftmenge den O zu entziehen [auch ASHCROFT (*Engl. P.* 125714, 15. 4. 1918)]. Legierungen mit 35 % bis 50 % Mg oxydieren sich in der Kälte nicht schnell. Zur Darst. von H durch Kochen mit W. sind an Mg reiche Legierungen (z. B. 35 %) vorzuziehen. Zur vollständigen und schnellen Oxydation des Pb ist ein Dampfdruck von etwa 7 kg/qcm (150°) nötig. ASHCROFT (I; *Chem. Trade J.* 65, (1919) 224 [II]). Legierungen aus $PbMg_2$ und Pb bedecken sich in W. unter Erhitzung und starker Gasentw. mit einem grauen Pulver und zerfallen nach kurzer Zeit völlig. JENGE (120). — Die Legierung mit 15 % Mg ist vielleicht zur Entfernung von Spuren O aus Gasgemischen in der Kälte oder zur Gewinnung von N allein oder im Gemisch mit H aus Luft geeignet. ASHCROFT (II). — Beim Einblasen von N in eine geschm. Legierung mit 46 % Mg werden 11 % zur B. von Magnesiumnitrid verbraucht. BECK (505). — Glas wird von geschm. Pb-Mg angegriffen. PARKINSON; GRUBE.

b) $PbMg_2$. — S. a. unter a). — Durch Schm. von 80.94 T. Pb und 19.06 Mg unter Luftabschluß bei 700°. Die Temp. steigt um 30°. — Auf dem Bruch stahlblau, auf frischer Schliffläche glänzend grau. D. 5.5416. Spez. Vol. 0.1805. Spröde. Schmp. 551.3° (gegen Mg 650.9° und Pb 326.9°). GRUBE. Dissoziiert beim Schm. wahrscheinlich in die Bestandteile, sodaß es sich in der Leere bei 680° nicht als Verb. überdest. läßt. BERRY. Zerfällt an feuchter Luft, PARKINSON, unter Aufnahme von W. und Oxydation leicht unter anhaltender Erhitzung (stundenlang 33°) und wahrscheinlicher B. von $2MgO,PbO,3H_2O$, GRUBE; leichter als $SnMg_2$ zu einem schwarzen Pulver, KURNAKOW u. STEPANOW (187), einem Gemenge von Pb mit MgO,xH_2O. STEPANOW (II, 11).

B. *Blei, Magnesium und Sauerstoff.* a) $2MgO,PbO,3H_2O$. — S. unter A, b).

b) *Magnesiumplumbate.* — 4- bis 6stündiges Erhitzen von aeq. Mengen PbO und MgO bei Luftzutrittt auf etwa 800°. Kontaktstoff zur Oxydation von NH_3. C. JONES, A. MORTON, N. TERZIEV u. SEMET—SOLVAY Co. (*Am. P.* 1037261 (1911); *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 32). — Magnesiumplumbat bildet sich aus einem Gemenge von 1 Mol. MgO (oder 2 Mol.) : 1 Mol. PbO bei schwacher Rotglut nicht. Die Farbe wird nur von schmutzig gelb schön hellgelb. SEIDEL. — Die Verb. entsteht (anscheinend frei von Alkaliplumbat) beim Eintragen von Pb, das dabei schm., in die Lsg. von MgO in geschm. Alkalihydroxyd. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 60, (1865) 1234). — Beim Kochen von alkal. K_2PbO_3-Lsg. mit etwas überschüssigem MgO bindet 1 Mol. MgO annähernd 1 Mol. PbO_2, ohne daß die braune Verb. rein ist. — Braunes Pulver. — Gibt den wirksamen O bei schwacher Rotglut ab. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert., Breslau* 1878, 28, 18, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 203).

C. *Blei, Magnesium und Halogene.* a) *Magnesiumbleichlorid.* a[1]) *Das System.* — Aus den gemischten Schmelzen von $MgCl_2$ und $PbCl_2$ scheidet sich das Eutektikum bei 455° und 91 % $PbCl_2$ ab. In diesem Punkte schneiden sich auch der Ast der primären $MgCl_2$-Ausscheidung, der sich über den größten Teil des Diagramms erstreckt, und der sehr kurze des $PbCl_2$. — Mit 0 bis 70 % $PbCl_2$ blättrig, dem $MgCl_2$ ähnlich; mit zunehmendem $PbCl_2$-Gehalt feinkörnig. Im Schliff mit 90 % $PbCl_2$ u. Mk. parallele Lamellen, abwechselnd anisotrop durchsichtig mit hoher Interferenz-

farbe (jedenfalls $MgCl_2$) und undurchsichtig ($PbCl_2$ mit mech. Einschlüssen). In Schliffen mit 92.5 bis 98 % $PbCl_2$ statt des primär tafelig ausgeschiedenen $MgCl_2$ schwächer doppelbrechende Polygone, bei 92.5 bis 95 % $PbCl_2$ dendritisch angeordnet. O. MENGE (*Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 186).

a[2]) Mg_2PbCl_6,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 200°. — Grauweiß, porös. Erhitzt sich mit W. außerordentlich stark. R. OTTO u. D. DREWES (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 498 [I]).

β) *Mit 13 Mol. H_2O.* — 1. Man löst 17 g trocknes $PbCl_2$ (durch Fällen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit HCl) in h. 32%ig. $MgCl_2$-Lsg. (Endlauge der HCl-Erzeugung aus Carnallit mit noch 3 % $MgSO_4$ und 1.0 % HCl), filtriert h., läßt erkalten, saugt ab, preßt wiederholt zwischen Fließpapier und trocknet über H_2SO_4. OTTO u. DREWES (I, 497). — 2. Beim Erkalten der Lsg. von 50 g PbO oder von $PbSO_4$ in 1 l sd. konz. $MgCl_2$-Lsg., D. 1.32. H. HOF (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1078; *Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 42); H. HOF u. B. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). [Vgl. a. S. 194, 303, 444.]

Kristallinisches Pulver, OTTO u. DREWES; Kristalle, HOF; nach J. KLOOS glasglänzende tetragonale oder [wahrscheinlicher, KLOOS bei OTTO u. DREWES (II, 181)] hexagonale Blättchen. Wird an der Luft bald feucht [auch HOF] und zerfließt schließlich zu einer dicken $MgCl_2$-Lsg., in der $PbCl_2$ mech. aufgeschwemmt ist. W., auch A., zers. [auch HOF] sofort in $MgCl_2$ und $PbCl_2$. Trockener H_2S verändert nicht, feuchter schwärzt schnell. In $(NH_4)_2S$-Atm. sofort schwarz. OTTO u. DREWES.

			OTTO u. DREWES.			
2Mg	48	6.9	6.9	7.2	7.6	6.9
Pb	207	29.6	29.5	29.4	29.5	29.5
6Cl	213	30.2	30.2	29.8	29.5	30.2
$13H_2O$	234	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
$Mg_2PbCl_6,13H_2O$	702	100.0	99.9	99.7	99.9	99.9

b) *Magnesiumbleioxychlorid* (?). — Konnte wie die Sr- und Ca-Verb. [S. 584 und 593] aus wss. $MgCl_2$ und PbO nicht dargestellt werden. [S. a. S. 194 und Nachtrag dazu.] ANDRÉ (360).

c) *Magnesiumbleibromid.* $Mg_2PbBr_6,16H_2O$. — Man sättigt die auf dem Wasserbade bis fast zur Salzhaut eingedampfte Lsg. von $MgCO_3$ in w. wss. HBr in der Siedehitze mit $PbBr_2$, filtriert, läßt stehen, nutscht ab und preßt wiederholt schnell zwischen Fließpapier. — Große halbdurchsichtige Kristalle, nach BRUGNATELLI wahrscheinlich monoklin mit Basis und Prisma. Bei 100° bis 140° wasserfrei; gibt in höherer Temp. Br ab. Außerordentlich hygroskopisch. W. und A. zers. L. in stark essigsäurehaltigem W. H_2S verändert die feste Verb. sofort (wie die J-Verb., entgegen der Cl-Verb.). R. OTTO u. D. DREWES (*Arch. Pharm.* 229, (1891) 586 [II]).

			OTTO u. DREWES.			
2Mg	48	4.7	4.97			
Pb	206.5	20.1		19.97		
6Br	480	47.0			47.07	
$16H_2O$	288	28.1				28.1
$Mg_2PbBr_6,16H_2O$	1022.5	99.9				

[Die Zahlen für Mg, Pb und Br Mittel aus je 3, die für H_2O aus 2 Bestt.]

d) *Magnesiumbleijodid.* Mg_2PbJ_6,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — 1. Aus mit PbJ_2 gesättigter sd. konz. MgJ_2-Lsg. durch viertägiges Eindunsten in der Leere über H_2SO_4 und einem Gemenge von CaO und KOH. Bildungswärme +8.52 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.*

[7] 12, (1897) 402). — 2. Aus β) bei 140°. OTTO u. DREWES (II, 180). — Topasgelbe Kristalle. MOSNIER. Zitronengelb. OTTO u. DREWES. Verändert bei 100° die Farbe nicht. W. und A. scheiden PbJ_2 ab. Lösungswärme in 40 T. W. bei 15° +110.52 WE. Ae., der $(C_2H_5)_4O_3$ enthält (durch O_3 beim Stehen an der Luft), färbt sich beim Schütteln durch J rot. MOSNIER.

		MOSNIER.	
Mg	4.71	4.78	4.76
Pb	20.35	20.30	20.33
J	74.95	74.75	74.80
Mg_2PbJ_6	100.01	99.83	99.89

β) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Man sättigt die bis zur beginnenden Salzhaut eingedampfte Lsg. von $MgCO_3$ in wss. HJ sd. mit trocknem PbJ_2, filtriert sd., läßt erkalten, nutscht ab und preßt wiederholt schnell zwischen Fließpapier. OTTO u. DREWES (II, 179). Aus der Lsg. nach α) sind ohne weiteres an der Luft keine Kristalle zu erhalten. MOSNIER. — Honiggelbe Rhomboeder, nach J. H. KLOOS entweder mit im Gleichgew. ausgebildeten Flächen oder dicktafelig, wahrscheinlich hexagonal-rhomboedrisch und isomorph mit a); mit fettartigem Glasglanz. Bei 140° wasserfrei; über 150° unter Abspaltung von J zers. Außerordentlich hygroskopisch. W. zers. sofort. H_2S bildet sofort Sulfidjodid, dann PbS. OTTO u. DREWES (II, 180).

			OTTO u. DREWES.		
2Mg	48	3.7	3.7	3.7	3.6
Pb	206.5	15.8	15.8	15.8	15.8
6J	762	58.4	58.4	58.3	58.4
$16H_2O$	288	22.1	21.1	22.1	
$Mg_2PbJ_6,16H_2O$	1304.5	100.0	100.0	99.9	

[Jede senkrechte Reihe entspricht einer Darst. Die einzelnen Zahlen (außer Mg und Pb) aus verschiedenen Proben der betr. Darst.]

D. *Blei, Magnesium und Kohlenstoff.* $Mg(C_2H_3O_2)O_2,Pb(OH)_2$ [?]. — Ist [?] in dem durch Kochen von $Mg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit PbO [s. KUBEL auf S. 194 u. 464] gewonnenen *Magnesiumbleiessig* enthalten. KOSSMANN (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 352).

E. *Blei, Magnesium und andere Metalle.* a) *Bleimagnesiumkalium.* — Wie Pb-Ba-K [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

b) *Bleimagnesiumnatrium.* — Wie Pb-Ba-Na [S. 583]. — Durch weniger als 1 % Mg wird die Härte einer Bleilegierung mit weniger als 1.5 % Na erheblich erhöht. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 309758, 11. 4. 1916).

c) *Bleimagnesiumbaryum.* c¹) *Allein.* — Mg kann zu Pb-Ba zur Erzielung bestimmter Eigenschaften gesetzt werden. METALLBANK u. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 301380, 19. 1. 1917).

c²) Mit *Kalium oder Natrium.* — Wie Pb-Ba-K(Na) [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

d) *Bleimagnesiumstrontiumkalium(-natrium).* — Wie Pb-Ba-K(Na) [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

e) *Bleimagnesiumcalciumstrontiumbaryum.* — Das Pb überwiegt bedeutend. — Von großer Härte, D. und Widerstandsfähigkeit gegen Druck. — Auch andere härtende Metalle (Al, Cu) können eingeführt werden. UNITED LEAD Co. (*Schweiz. P.* 88411, 8. 3. 1920, Prior. 13. 8. 1915).

Blei und Beryllium.

Berylliumbleijodid. $BePbJ_4,3^1/_3H_2O$. — Aus der mit PbJ_2 gesättigten sd. [konz.] Lsg. von $BeCO_3$ in konz. HJ. — Gelbliche Nadeln. W. zers. A. Mosnier. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 415).

		Mosnier.	
Be	1.17	1.19	1.20
Pb	26.39	26.30	26.28
J	64.77	64.65	64.67
H_2O	7.65	7.66	7.67
$BePbJ_4,3^1/_3H_2O$	99.98	99.80	99.82

Mosnier nimmt $Be^{III} = 13.8$ und schreibt $Be_2Pb_3J_{12},10H_2O$.

Blei und Aluminium.

A. *Bleialuminium.* a) *Darstellung und Natur.* — 1. Zusammenschm. der beiden Metalle (auch in H) oder Eintragen von Pb in geschm. Al. [Allgemein bekannt.] — 2. Elektrolyse von geschm. Kryolith und $NaAlCl_4$ mit Pb-Kathode. A. J. Rogers (*Chem. N.* 60, (1889) 228, 237). — 3. Al red. PbO beim Erhitzen unter Explosion. Tissier (*Compt. rend.* 43, (1856) 1187).

Eigentliche Legierungen sind nicht zu erhalten. Deville; Hirzel (*Programm d. Handelslehranstalt zu Leipzig* 1858; *J. B.* 1858, 138). Al mischt sich nicht in allen Verhältnissen mit Blei. R. A. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* 11, (1892) 492; 13, (1894) 1014); W. Campbell u. J. A. Mathews (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 255). Die Legierbarkeit der beiden Metalle ist so beschränkt, daß die Legierungen schon bei etwa 4% Pb stark seigern. H. Schirmeister (*Beiträge z. Kenntnis der binären Al-Leg. hinsichtlich ihrer techn. Eigschn., Dissert., Aachen* (Düsseldorf) 1914; *St. u. Eisen* 35, (1915) 877). Durchaus gleichförmige Legierungen lassen sich mit 2 bis 7% Pb erhalten, wenn schnell abgekühlt wird. Die Schmelzen mit mehr als 10% Pb trennen sich beim Erstarren in 3 Schichten, eine untere aus Pb, eine mittlere mit 90 bis 97% Al und eine obere aus Al. H. Pécheux (*Compt. rend.* 138, (1904) 1042 [I]). Es entstehen zwei Schichten, unten Pb mit etwas [0.07%, Wright] Al, oben Al mit etwas [1.92%, Wright] Blei. Campbell u. Mathews. — Fl. Pb und fl. Al lösen sich gegenseitig nicht merklich, weil bei der Abkühlung der Schmelzen immer zwei Haltepunkte bei den Schmpp. des Al und des Pb auftreten, und weil die Zeitdauer der Krist. bei den Haltepunkten von reinem Pb an regelmäßig abnimmt. Die Legierungen mit 5 bis 99.5% Pb sondern sich vor dem Anfang der Krist. in zwei Schichten, sodaß die erstarrten Könige unten fast reines Pb, oben Al mit einem mkr. wahrnehmbaren Pb-Gehalt zeigen. Dagegen beginnt bei den Schmelzen mit 1 bis 5% Pb die Krist. in einer Emulsion von Pb in Al ohne B. von Schichten. Auf den Schnittflächen der erstarrten Legierungen sind primär ausgeschiedene Al-Kristalle umgeben von sekundär gebildetem Blei. A. G. C. Gwyer (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 147). Auch die Legierungen mit 2 bis 7% Pb sind nur durch Aneinanderlagerung der beiden Metalle gebildet, da beim Umschmelzen 1 bis 2% Al ausseigern. Pécheux (I). — Das Lunkern des Al wird durch Zusatz von Pb kaum vermindert. Al wird durch wenig Pb nicht beeinträchtigt, aber auch techn. nicht wertvoller. Schirmeister. — Pb-Al dient als Zusatz zu andern Bleilegierungen. E. de Campi für United Lead Co. (*Am. P.* 1360272, 30. 7. 1919).

b) *Eigenschaften.* — Mit 2 bis 7% Pb von fast der Farbe des Al, auf dem Schnitt silberweiß. D. bei 2% Pb 2.600, 4% 2.671, 5% 2.674, 6% 2.691, 7% 2.745, 8% 2.765. Weniger hart als Al. Leicht auszuplatten, mit dem Stichel zu schneiden und zu biegen. Bruch grobkörnig und ziemlich fest. PÉCHEUX (I). — Das Bruchgefüge des Al (strahlig-grob-kristallinisch) wird auf Zusatz von Pb sehr bald fast feinkristallinisch. Die Zugfestigkeit sinkt von 10.5 kg/qmm bei 0% Pb auf 10.0 bei 4%. Die Dehnung nimmt von 34% bei 0% Pb schnell auf 40% bei 0.5% Pb zu und sinkt dann langsam wieder auf die des Al. SCHIRMEISTER. — Nicht ohne Aenderung der Zus. umschmelzbar. PÉCHEUX (I). — Thermo-EMK. (in Mikrovolt) gegen Cu nach H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1203) zwischen 17.50° und t°:

% Al		0	92	94	96	100
t°	100°	211.96	94.63	113.55	151.40	162.75
	180°	416.35	181.68	219.53	363.36	359.08

An der Luft (bis 4% Pb) gut haltbar. SCHIRMEISTER. Mit 2 bis 7% Pb an feuchter Luft weder fest noch geschm. oxydiert. W. wirkt bis 100° nicht; konz. KOH schon in der Kälte lebhaft. K. konz. HNO_3 und die andern verd. h. Säuren greifen wenig an. Von konz. entw. H_2SO_4 und HCl bei 13° schon H, HNO_3 in der Hitze N, H_2SO_4 SO_2. Königswasser wirkt schon in der Kälte lebhaft. H_2S schwärzt bei 7 bis 8% Pb schwach. PÉCHEUX (I).

B. *Bleialuminate.* — Der Dampfdruck ist hoch. Im Gasmuffelofen lassen sich wechselnde Gemenge von PbO und Al_2O_3 nicht schm., im el. Ofen nach LEIPELT kaum, weil das PbO aus ihnen sehr stark verdampft. E. J. KOHLMEYER (*Met. Erz* **10**, (1913) 449). — Leuchten im Kathodenlicht blau. A. STAVENHAGEN u. E. SCHUCHARDT (*Ber.* **35**, (1902) 911).

C. *Aluminiumbleisulfat.* $Al_2Pb_2(SO_4)_5,20H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. von Alaun, $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei Winterkälte. — Undurchsichtige reguläre Oktaeder. Luftbeständig. G. H. BAILEY (*J. Soc. Chem Ind.* **6**, (1887) 415).

D. *Blei, Aluminium und Halogene.* a) *Aluminiumbleifluorid.* Oder *Bleifluoraluminat.* — *In Lösung.* — Man löst $Al(OH)_3$ in überschüssiger HFl unter guter Kühlung, trägt in die klare Lsg. allmählich $PbCO_3$ ein, filtriert von $PbSO_4$ und $PbFl_2$ ab, und neutralisiert weiter mit $PbCO_3$. — Trübt sich beim Stehen an der Luft; der Nd. enthält Al, Pb und Fl. Bei der Elektrolyse entw. sich reichlich H, wohl weil wenig Pb in Lsg. ist, und fällt teils festes, teils lockeres Pb. Glas wird stark angegriffen. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 306).

b) *Aluminiumbleijodid.* $Al_2Pb_3J_{12},xH_2O$. *α) Wasserfrei.* — [Aus β) bei 100°.] Bildungswärme $2AlJ_3 + 3PbJ_2 = +42$ WE. — Lösungswärme in 40 T. W. von 15° +220 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 414).

β) Mit 10 Mol. H_2O. — Aus der Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. AlJ_3-Lsg. (rein aus Al-Pulver und J im CO_2-Strom) beim Eindampfen in der Leere. Bildungswärme mit H_2O fl. +205, fest +190.7 WE. — Kristalle. W. zers. Lösungswärme +15 WE. MOSNIER.

	Berechnet von MOSNIER.	Berechnet von PETERS.	MOSNIER.	
Al	1.85	2.27	1.87	1.88
Pb	26.85	26.10	26.60	26.75
J	64.33	64.06	64.30	64.28
H_2O	7.59	7.57	7.50	7.52
$Al_2Pb_3J_{12},10H_2O$	100.62 [?]	100.00	100.27	100.43

Ber. für Al = 27, Pb = 207, J = 127. PETERS.

E. *Aluminiumbleiphosphate.* E[1]. *Allein.* a) $3Al_2O_3,2PbO,2P_2O_5,xH_2O$. α) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Natürlich als *Bleigummi* oder *Plumbogummit* und als *Hitchcockit.* — Zus. nach G. T. Prior (*Miner. Mag.* 12, (1899) 249; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, I, 360). [Andere Formeln unter E[1], b), E[1], c), E[3] und F, b).] — Hexagonal-rhomboedrisch. Prior. — *Bleigummi:* Meist derb; Trauben, Nieren und Stalaktiten von schaliger Struktur, mit muscheligem und splittrigem Bruch; oder sphärolithisch durch Zusammenhäufung hexagonaler Einzelkörper. — D. 6.421, Breithaupt, Berzelius (*Schw.* 27, (1819) 65; *Ann. Min.* 5, (1820) 245; *Berz. J.-B.* 21, (1842) 214); 4.88. Dufrénoy (*Ann. Chim. Phys.* 59, (1835) 440; *Ann. Min.* [3] 8, (1835) 243; *J. prakt. Chem.* 7, (1836) 163). Härte etwa 4. — Gelblichweiß mit Tönungen in grün, gelb, gelbbraun und rötlichbraun; fettglänzend; durchscheinend. — Verknistert stark beim Erhitzen, gibt W. ab, wird weiß, schwillt an und schm. bei starkem Blasen. L. in HNO_3. Glühen mit $Co(NO_3)_2$ färbt blau. Romé de Lisle (*Cristallogr.* **1783**, III, 399); Berzelius.

	Berzelius.	Dufrénoy.
Al_2O_3	37.00	34.23
PbO	40.14	43.42
P_2O_5		1.89
H_2O	18.80	16.14
	98.54	97.79

Aus Huelgoat bei Poullaouen (Bretagne); Summe mit 1.80% $CaO + MnO + Fe_2O_3$, 0.20 SO_3, 0.60 SiO_2. Berzelius. Mit dem Al_2O_3 wurde P_2O_5 gewogen. Damour. — Aus Nuissière bei Beaujeu (Dep. Rhône); Summe mit 2.11 SiO_2. Dufrénoy. P_2O_5 wurde als Verunreinigung betrachtet und wohl nicht genau genug von Al_2O_3 getrennt. Hartley (II, 114).

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — *Bleiphosphatfavas* aus den diamantführenden Sanden Brasiliens. — Weiß bis hellgelb; wahrscheinlich hexagonal; Härte 5; D. 3.626; optisch einachsig, positiv doppelbrechend. — Gef. von Florence 24.92% Al_2O_3, 35.50 PbO, 22.50 P_2O_5, 16.30 H_2O; außerdem 0.62 CaO, 0.16 Ce_2O_3, 0.70 SiO_2. E. Hussak (*Miner. Mitt.* 25, (1906) 335).

b) $12Al(OH)_3,Pb_3(PO_4)_2$. — Diese Formel wurde früher dem *Bleigummi* gegeben. — Ber. 35.21% Al_2O_3, 38.19 PbO, 8.11 P_2O_5, 18.49 H_2O. (*ds. Handb.*, 6. Aufl., 3, (1871) 272).

c) $2Al_2O_3,PbO,P_2O_5,9H_2O$. *Oder* $8Al(OH)_3,4AlPO_4,Pb_3(PO_4)_2,15H_2O$. — Zus. des *Hitchcockits* nach Genth. — Hitchcockit ist bei starker Vergrößerung kristallinisch. D. 4.014, Härte 4.5. Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 23, (1857) 424; 24, 133); Dana (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 24, (1857) 125). Glühverlust 27%. Shepard (*Rep. Canton Min., Ga.*, **1856**; *Treat. on Min.*, 3. Aufl., 401). — Gef. (aus den Canton-Gruben, Georgia) 25.12% Al_2O_3, 29.04 PbO, 18.74 P_2O_5, 21.25 H_2O; mit 1.47 CaO, 0.79 Fe_2O_3, 0.04 Cl, 1.98 CO_2, 1.30 Unl. Summe 99.73 (ber. 28.07, 30.44, 19.38, 22.11). Genth.

E[2]. *Mit Sulfat.* $3Al_2O_3,2PbO,2SO_3,P_2O_5,6H_2O$. — Natürlich als *Hinsdalit.* — Schwach grünliche, durch Einschlüsse oft dunkle grobkristallinische Krusten oder würfelähnliche Rhomboeder (c = 1.2677) mit meist rauhen Flächen; kleinere Kristalle tafelartig; nach den optischen Eigenschaften pseudorhomboedrisch. D. 3.65, Härte 4.5. Das H_2O entweicht erst bei 400° bis 600°, ist also Koutitutions-W. Unschmelzbar. Unl. in Säuren. — Gef. (aus Colorado) 26.47% Al_2O_3, 31.75 PbO, 14.13 SO_3, 14.50 P_2O_5, 10.25 H_2O. In der Summe (100.21) auch 3.11 SrO (Spur CaO), sodaß ein Gemenge mit 17.44% der Sr-Verb. (Svanbergit) vorlag. E. S. Larsen jr. u. W. T. Schaller (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 32, (1911) 251).

E[3]. *Mit Chlorid.* — *Bleigummi* ist ein viel $Al(OH)_3$ enthaltender Pyromorphit [S. 423], der auch mit weniger $Al(OH)_3$ vorkommt. Damour (*Ann. Min.* [3] 17, (1840) 191; *J. prakt. Chem.* 21, (1840) 126).

	Damour.		
	Bleigummi	Al enthaltender Pyromorphit	
	1.	2.	3.
Al_2O_3	34.32	11.05	2.88
PbO	35.10	62.15	70.85
$PbCl_2$	2.27	8.24	9.18
P_2O_5	8.06	12.05	15.18
H_2O	18.70	6.18	1.24
	99.75	99.92	99.73

Sämtlich aus Huelgoat. — In den Summen bei 1. noch 0.80% CaO, 0.20 Fe_2O_3, 0.30 SO_3; bei 2. und 3. 0.25 und 0.40 SO_3. Damour. — Das Verf. zur Trennung von Al_2O_3 und P_2O_5 war vielleicht nicht genügend. Die Mineralien sind wohl etwas unreine Gemische von Pyromorphit mit Hitchcockit [s. unter F, b)]. Hartley (II, 115, 123).

F. *Aluminiumbleicarbonate.* a) *Allein.* $2Al(OH)_3,Pb(HCO_3)_2$. — Natürlich als *Dundasit.* — Solcher aus Dundas [oder der Hercules-Grube, Mt. Read, Tasmanien?], nach Pascoe mit 26.06% Al_2O_3 (5.50 Fe_2O_3), 41.86 PbO, 28.08 CO_2 + H_2O, Summe 101.50. W. F. Petterd (*Pap. Proc. Soc. Tasman.* **1902**, 18; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 393). — Der aus der Nähe von Trefriw, Carnarvonshire, Nord-Wales, bildet weiße kuglige Haufwerke oder Büschel von Nadeln. D. 3.25; Härte 2; Glasglanz. Physikalisch und chem. dem Dawsonit verwandt. — Gef. 21.39% Al_2O_3, 43.20 PbO (1.61 Fe_2O_3), 16.45 CO_2, 13.60 H_2O über 100°, 1.41 H_2O bis 100°, 1.80 Unl., Summe 99.46. G. T. Prior (*Miner. Mag.* **14**, (1904) 167; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 357).

b) *Mit Phosphat.* $9Al_2O_3,5PbO,4P_2O_5,2CO_2,24H_2O$. *Oder* $6[2Al(OH)_3,AlPO_4,H_2O],Pb_3(PO_4)_2,2PbCO_3$. — Natürlich als *Hitchcockit* und im Gemenge mit Pyromorphit als *Bleigummi.* E. G. J. Hartley (*Miner. Mag.* **12**, (1900) 152, 223; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1901) 233; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 117 [II]). — Farblose, auch smalte- oder lavendelblaue Kruste aus mkr. radialstrahligen Nadeln. Brechungsvermögen und Doppelbrechung kleiner als bei Pyromorphit. H. A. Miers (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 128 [II]). Positiv einachsig, E. Bertrand (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 37); oder zweiachsig. Miers.

		Hartley. I.	Hartley. II.
Al_2O_3	29.41	29.47	28.74
PbO	35.73	34.36	37.03
P_2O_5	18.20	17.58	18.64
CO_2	2.82	2.77	3.12
H_2O	13.84	14.71	12.73
$9Al_2O_3,5PbO,4P_2O_5,2CO_2,24H_2O$	100.00	98.89	100.26

I. Hitchcockit von der Canton-Grube, Georgia; sehr dünne weißliche Kruste, mit kleinen schwarzen Einschlüssen; außer obigem gef. 0.82% unl. Rückstand. — II. Mineral aus den alten Boughten-Bleigruben bei Caldbeck, Cumberland; lavendel- bis smalteblaue (wohl durch etwas Cu) Gangfüllung von Quarzadern oder manchmal als dünne Kruste darauf. Verliert an trockner Luft und bei 100° kein H_2O. Die gef. Zahlen (auch Spuren von Cu und Al_2O_3) Mittel aus 4 unvollständigen Analysen. Hartley (II, 118, 117).

Ein äußerlich dem Plumbogummit ähnliches dunkelbraunes gummiartiges durchscheinendes Mineral aus Huelgoat (Gemenge) [Beschreibung auch bei H. A. Miers (*Miner. Mag.* **11**, (1898) 272; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 192)] ergab 19.04 (20.98)% Al_2O_3, 43.24 (38.91) PbO, — (0.96) SO_3, 0.29 (0.16) Cl, 18.37 (19.14) P_2O_5, 4.59 (4.66) CO_2, 14.50 (10.64) H_2O, davon 5.13 (4.80) bei 100°, Summe 100.03 (100.25). Ein viel hellerer kristallinischer Ueberzug und hexagonale Kriställchen mit Winkeln wie bei Pyromorphit [s. a. Miers (II, 130)] im Mittel mit 2.78 Al_2O_3, 68.62 PbO, 9.11 $PbCl_2$, 16.81 P_2O_5, 1.96 H_2O, Summe 99.72. Hartley (II, 118).

G. *Blei und Aluminium mit anderen Metallen.* G[1]. *Mit Calcium.* a) *Legierung.* — Pb mit etwas Al und Ca wie Pb-Mg-Ca-Sr-Ba [S. 599]. United Lead Co. (*D. R.-P.* 323856, 10. 2. 1917; Prior. 26. 7. 1915).

b) $(Ca,Pb)_3Al_2O_6$. — Natürliches im Gemenge mit Pyromorphit s. S. 425.

G[2]. *Mit Magnesium.* — Der Hartbleiersatz aus Pb-Mg [S. 596] wird durch etwas Al noch härter. Hanemann u. Stockmeyer.

Blei und Titan.

A. *Titanbleihydroxyd.* — Alkaliplumbate fällen Ti als Uebertitansäure mit veränderlichem (gewöhnlich nicht 1/12 des Gesamtgew.) Gehalt an PbO. L. Levy (*Compt. rend.* **108**, (1889) 294).

B. *Titanbleifluoride. Bleifluortitanate.* a) *Normal.* $PbTiFl_6,3H_2O$. — Krist. aus Lsg. nur, wenn sie möglicht wenig freie HFl, aber überschüssige H_2TiFl_6 enthält. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 5 g TiO_2 in wenig h. HFl nach dem Erkalten mit frisch gefälltem $PbCO_3$, filtriert von reichlichen Mengen $PbFl_2$ ab, dampft auf dem Wasserbad fast vollständig ein, läßt unter Rühren erkalten, filtriert, preßt zwischen Fließpapier, wäscht mit A. und Ae. und läßt einen Tag im $CaCl_2$-Exsikkator liegen. P. ENGELSKIRCHEN (*Beiträge z. Kenntnis der Salze d. Kiesel- u. Titanfluorwasserstoffsäure, Dissert., Berlin* [Techn. Hochsch.] **1903**, 27). — Sd. Lsgg. von H_2TiFl_6 und $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ scheiden nichts ab, bei etwa 50° Kristalle von $PbFl_2$, aus dem Filtrat beim Eindampfen erst gegen Schluß die Verb., aber stark mit $PbFl_2$ durchsetzt. Auch $CoTiFl_6$ fällt den größten Teil des Pb als $PbFl_2$. ENGELSKIRCHEN (26). — Farblose Kriställchen von saurem, nachher süßem Geschmack. L. in W. ohne Zers. BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 5). Beim Lösen in W. fällt etwas $PbFl_2$ aus. ENGELSKIRCHEN (27). Die annähernd neutrale Lsg. verhält sich bei der Elektrolyse wie b), scheidet aber auf der Bleianode basische Salze ab, während die Anode in b) blank bleibt. In länger gebrauchten Lsgg. wird der Ueberzug lila. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 309). — Gef. 48.95 % Pb, 11.91 Ti, 26.45 Fl (ber. 48.91, 11.37. 26.94). ENGELSKIRCHEN (28).

b) *Sauer.* — Bisher nur in Lsg. bekannt. — $PbCO_3$ löst sich ohne Rückstand in reiner H_2TiFl_6 (durch Lösen von $Ti(OH)_4$ in überschüssiger HFl, Fällung der Verunreinigungen mit überschüssigem $PbCO_3$, Zers. des $PbTiFl_6$ in der Lsg. durch H_2S, Filtrieren, Verjagen des H_2S durch einen starken Luftstrom) bis 84 g Pb/l. — Elektrolyse gibt auf Platinblechkathoden feste, zusammenhängende Pb-Ndd., aber weniger als ber., weil etwas Ti^{IV} reduziert wird (Grünfärbung der Lsg.). Greift Glas schwach an. FISCHER u. THIELE (308).

c) *Basisch.* — S. unter a).

Blei und Silicium.

A. *Bleisilicide.* — Pb und Si schm. vor dem Lötrohr zu einer geschmeidigen Legierung zusammen. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 220). Pb scheint mit Si keine Legierung zu geben. H. ST.-CL. DEVILLE u. H. CARON (*J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 208). Rotglühen von fein gekörntem Pb mit Si unter einer Kryolithdecke oder Schm. von Pb mit Si in H liefert keine Legierung. In letzterem Falle schwamm das Si selbst nach langem Schmelzen unverbunden auf dem Blei. WINKLER (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 193). Pb verbindet sich bis zu seinem Sdp. nicht mit Si (auch nicht mit entstehendem), sondern löst es einfach und scheidet es beim Erkalten krist. aus, wenn im Kohlentiegel des el. Ofens mit 350 Amp. und 60 Volt erhitzt worden war. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **123**, (1896) 115; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 166). Fl. Pb und Si sind nicht mischbar und erniedrigen ihren Schmp. nicht. Beim Erkalten sondert sich die Schmelze in zwei Schichten, deren untere Pb mit mkr. Si-Kristallen ist. S. TAMARU (*Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 44). [S. a. PORTEVIN (*Rev. Mét.* **9**, (1909) 961).] Pb nimmt erst gegen 1200° Si auf; bei 1250° lösen sich 0.024 % Si, bei 1550° 0.780. H. MOISSAN u. F. SIEMENS (*Compt. rend.* **138**, (1904) 657; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1008; *Ber.* **37**, (1904) 2087). — Red. von PbO mit überschüssigem Si liefert einen spröden König von Bleisilicid. H. N. WARREN (*Chem. N.* **64**, (1891) 75). — Beim Erhitzen von 121 T. SiC (3 Mol.) mit 462 Pb_3O_4 (1 Mol.) und 10 CaO + MgO auf 1200° 15 Min. entsteht Pb unter einem durchsichtigen Ca-Mg-Pb-Silikatglas, das überschüssiges Si einschließt. L. BARADUC-MÜLLER (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 690).

B. *Bleisilikate.* B[1]. *Allgemeines und Verschiedenes.* a) *Vorkommen und Darstellung.* — *Natürlich* finden sich $3PbO,2SiO_2$ (Barysilit) und PbO,SiO_2 (Alamosit). Im

Hüttenbetriebe treten die verschiedensten Silikate als Schlacken und als Zwischenerzeugnisse auf. Ein krist. hatte die Zus. $7PbO,4SiO_2$ [s. unter B[2], g)]. Ein unter der Erde im alten Hüttenwerk bei Doe Run, Missouri, gef. ist wahrscheinlich eine komplexe feste Lsg. von Pb- und anderen Silikaten. COOPER, KRAUS u. KLEIN. Die durchsichtigen bilden die *Bleigläser*. [S. a. unter Pb, Si und Alkalimetalle.]

1. Geschm. PbO greift SiO_2 sehr leicht an. HOGG. [S. a. S. 196.] Schon eine Spur SiO_2 macht die Schmelze von PbO glasig. BIEWEND (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 250). PbO und SiO_2 schm. in den verschiedensten Verhältnissen zusammen, zu einem gelben Glase [alte Angabe], zu Silikaten, die nach denen der Alkalien am leichtesten fl. sind, L. GRUNER (*Abh. über Metallurgie* **1**, 196; deutch von F. KUPELWIESER (1877); bilden bei 700° bis 750° Lsgg., die Glas enthalten. Dieses ist bei $2PbO:SiO_2$ dunkel bernsteinfarben (Pulver gräulich weiß), bei $4PbO:3SiO_2$ hellgelb, stark lichtbrechend und irisierend (Pulver weiß), bei $PbO:SiO_2$ farblos, in dicker Schicht schwach zitronengelb (Pulver schneeweiß). Das Glas löst PbO, weniger mit abnehmender Temp., sodaß sich PbO mit wachsender Wärmeentw. ausscheidet. M. MOSTOWITSCH (*Metall.* **4**, (1907) 652, 653). Größere Stücke SiO_2 lösen sich selbst bei starker Temp.-Erhöhung sehr schwer. HILPERS u. NACKEN. Die B. erfolgt dadurch, daß SiO_2 dampfförmiges PbO aufnimmt, oder daß die festen Stoffe zunächst an der Oberfläche das leichtest fl. Silikat bilden, in das dadurch klebrig gewordene Gemisch SiO_2 diffundiert und bei Erhöhung der Temp. sich der Vorgang wiederholt. HILPERT (535). Bei 1000° verflüchtigt sich wenig PbO, wenn seine Menge nicht über die in $2PbO,3SiO_2$ steigt. Bei 930° tritt merkliche Verdampfung nur noch bei $2PbO,SiO_2$ ein, fast unmerkliche bei PbO,SiO_2. HILPERT (539). — Irdene Tiegel werden von schm. PbO zerfressen. [Alte Angabe.] — 2. Pb_3O_4 wird mit SiO_2 im hessischen Tiegel verschmolzen. So entstanden aus reiner Mennige und geschlämmtem reinen Quarzsand verschiedenfarbige Gläser (ein wachsgelbes von D^{18}. 4.7304, ein karneolfarbenes von D^{18}. 4.6841 und ein schwarzes von D^{18}. 4.6709) mit 0.65 PbO und 0.35 SiO_2. ELSNER (*Pogg.* **115**, (1862) 508). — 3. Aus PbS und SiO_2 beim Verhütten. [S. a. $PbSiO_3$, S. 611.] — 4. Aus $PbSO_4$ und SiO_2 [s. a. S. 306] (im N-Strom), wenn der Teildruck des PbO unter demjenigen bleibt, der dem Dissoziationsgleichgew. des $PbSO_4$ bei der betreffenden Temp. entspricht. Die Rk. wird ($1PbSO_4:2SiO_2$) erst über 720° merklich, ist bei 750° gering, steigt dann schneller und von 860° an sehr schnell. Das Silikat bildet sich ohne Schm. und ohne Verflüchtigung von PbO. Der Einfluß der Menge SiO_2 (1 Mol. auf 2, 1, $^2/_3$, $^1/_2$ $PbSO_4$) tritt bei 930° nicht sehr hervor (bei $1:{}^1/_2$ etwas). Bei 1000° verläuft die Zers. von $1:{}^1/_2$ schnell fast bis zum Ende ohne Verflüssigung; die von $1:{}^2/_3$ und 1:1 verlangsamt sich in steigendem Maße unter teilweiser Verflüssigung des Gemisches bei eintretender Verzögerung; die von 1:2 erfolgt am langsamsten unter baldigem Schm. SiO_2 beschleunigt die Zers. des $PbSO_4$ dadurch, daß es das entstandene PbO aufnimmt, und daß es bei Ueberschuß das Zusammenschm. und dadurch die Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit verhindert. S. HILPERT (*Metall.* **5**, (1908) 536). — 5. Aus basischem Bleisulfat [„sublimiertem Bleiweiß", S. 291] oder Bleioxychlorid und einem l. Silikat entsteht eine basische Verb. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888). — 6. Aus $PbSiFl_6$ durch NH_3 als Nd. [Alte Angabe.] — 7. Auf einer Collodiumscheidewand, die $Pb(NO_3)_2$- von K_2SiO_3-Lsg. trennt, durch elektrokapillare Wrkg. in Kristallen. BECQUEREL (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1081). — 8. Man elektrol. wie bei Bleiweiß [S. 450] 1 bis 2%ige Lsg. von 95% $NaC_2H_3O_2$ oder $NaNO_3$ und 5 Natriumsilikat und führt während der Elektrolyse Natronwasserglas, Essigsäure oder HNO_3 und W. zu. Aehnlich wird der Bleiweißersatz „Bleischnee" mit 95% $NaClO_3$, $4Na_2SO_4$ und 1 Natriumsilikat erhalten. B. HUICK (*D. R.-P.* 229249, 23. 7. 1908)

b) *Das System PbO-SiO₂*. — Die Silikate sind Lsgg. von PbO (mehr mit steigender Temp.) in einem Bleiglase von nicht festgestellter Zus.,

deren Schmelzen beim Abkühlen Verzögerungen und beträchtliche Steigerung der Temp. bei der beginnenden sowie vollendeten Abscheidung von festem PbO (in letzterem Falle oft mit Aufglühen) zeigen. MOSTOWITSCH (652). Die Feststellung der Abkühlungskurven ergibt mit Sicherheit die Verb. PbO,SiO_2, mit Wahrscheinlichkeit ein saures Silikat, während $2PbO,SiO_2$ und noch stärker basische Verbb. fehlen. Das Silikat [$PbSiO_3$?] scheint mit PbO in geringem Maße Mischkristalle zu bilden. P. WEILLER (*Die Bleisilikate, Dissert., Berlin* [Techn. Hochsch.] (Halle a. S.) **1909**, 9); S. HILPERT u. P. WEILLER (*Ber.* **42**, (1909) 2972). Die Abkühlungskurven haben [von 8 % SiO_2 ab, HILPERT u. WEILLER (2973)] wegen der starken Unterkühlungen geringen Wert. Die Erhitzungskurven zeigen gut ausgeprägte Knicke bei den Verbb. $2PbO,SiO_2$ (Orthosilikat) und PbO,SiO_2 (Metasilikat) sowie bei den eutektischen Punkten. H. C. COOPER, L. J. SHAW u. N. E. LOOMIS (*Ber.* **42**, (1909) 3993; *Am. Chem. J.* **42**, (1909) 461). Eutektikum wahrscheinlich bei 58 Mol.-%PbO nach Struktur und geringem Kristallisationsvermögen. Für $3PbO,SiO_2$ tritt kein Maximum auf; aber der Schmp. ist der schärfste, konstanteste und am leichtesten reproduzierbare des Systems. Die Schmelze $3PbO,2SiO_2$ kann nicht gleichförmig erhalten werden. Etwas unter dem Schmp. scheint ein kristallographischer Umwandlungspunkt zu liegen. H. C. COOPER, E. H. KRAUS u. A. A. KLEIN (*Am. Chem. J.* **47**, (1912) 278, 284). Außer dem o- und m-Silikat machen die Abkühlungskurven $3PbO,2SiO_2$ und $3PbO,SiO_2$ als Verbb. wahrscheinlich. S. HILPERT u. R. NACKEN (*Ber.* **43**, (1910) 2565). Abkühlungsverzögerungen, die noch nach völligem Erstarren eintreten, weisen auf einen Umwandlungspunkt hin, der etwas unter dem Krist.-Punkt liegt und dessen Wärmetönung teilweise mit der eigentlichen Krist.-Wärme zusammentrifft. HILPERT u. WEILLER (2972). Optische Unterss. deuten auf das Bestehen von Verbb. in den Schmelzen von 1 und $1^1/_2$ Mol. PbO : 1 Mol. SiO_2 und wahrscheinlich von 2 : 1 und 3 : 1. COOPER, KRAUS u. KLEIN (276, 280, 281, 282); KRAUS, COOPER u. KLEIN (*C.-B. Miner.* **1912**, 289). Weitere Anhaltspunkte für das Bestehen von $PbSiO_3$ geben die D.D. und Brechungsexponenten [s. unter c)], sowie die Temp. der Reduktion durch H [s. unter d)]. WEILLER (10).

Der Schmp. des PbO (776°) wird durch SiO_2 stark erniedrigt. Primär krist. PbO, sekundär ein Eutektikum bei 675° bis 685°, dessen Haltezeiten bis 8 % SiO_2 (24 Mol.-%) zunehmen, wobei die primäre Ausscheidung verschwindet. Bis hierher tritt keine Unterkühlung auf. Auf den Planschliffen läßt sich neben dem gelbgrünen sehr feinkörnigen Eutektikum das blaugrüne PbO erkennen. Hält man bei den Schmelzen mit 10 und 12 % SiO_2 (*Orthosilikat*), die bei normaler Abkühlung schon bedeutende Unterkühlung zeigen, die Temp. der eutektischen Krist. einige Zeit konstant, so erstarrt allmählich die ganze M. vollkommen kristallinisch und zeigt zuletzt 2 scharf getrennte Schichten, von denen die obere aus Metasilikat und die untere aus dem bleireichen Eutektikum besteht. Erhitzt man das Kristallgemenge, so schm. zunächst das Eutektikum bei 670° bis 690°, die M. sintert zusammen, und später verflüssigt sich auch allmählich das Metasilikat. Setzt man den Schmelzen weiter SiO_2 zu, so werden sie immer zäher fl., und die Menge des Eutektikums nimmt ständig ab, bis bei 21.3 % SiO_2 (50 Mol.-%) die Schmelztemp. am höchsten wird (770°) und das Eutektikum verschwindet (*Metasilikat*). Durch weiteren Zusatz von SiO_2 sinkt die Kristallisationsfähigkeit (bei 52 Mol.-% SiO_2 noch teilweise vorhanden) und der Schmp., ohne daß ein Eutektikum auftritt, während die Viskosität stark steigt. Das Gebiet ist als eine *Glaszone* zu betrachten, die sich bis zu $2PbO,3SiO_2$ erstreckt. Dünnflüssigkeit ist erst über 1000°, für die Schmelze $PbO,2SiO_2$ erst bei 1300° bis 1400° zu erreichen. Diese hoch schm. Sili-

kate werden beim Abkühlen milchig trübe und emailähnlich. Die Trübungen rühren vielleicht von Kristallen eines *sauren Silikats* her. Hilpert u. Weiller (2972). [S. a. bei den einzelnen Verbb.]

Die *mkr. Unters.* der Dünnschliffe führt zu ähnlichen Ergebnissen. Das Eutektikum, das makroskopisch eine sehr feine faserige Struktur aufweist, zeigt sich auch im Dünnschliff als eine Nebeneinanderlagerung von feinen und strahligen Kristallen aus sicher zwei Bestandteilen. Das Metasilikat krist. durchaus einheitlich. Hilpert u. Weiller (2974). Der Dünnschliff der an SiO_2 reichen Schmelzen (z. B. 33.3 %) zeigt in einer glasigen Grundmasse zu Sternen vereinigte plattenförmige Kristalle mit sehr schwacher Polarisation, die vielleicht ein saureres Silikat als $PbO,2SiO_2$ sind. Weiller (9).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Aussehen:* Bis 11.94 % SiO_2($2PbO,SiO_2$) amorphe, teilweise wachsartige M.M., in Stückform dunkelbraun bis (bei $2^1/_2PbO,SiO_2$) hellgelb, mit etwas Glas. Von 11.94 % SiO_2 ab ausgeprägte Gläser. [S. a. S. 605, 606.] Mostowitsch (651). Die bleireichsten Schmelzen ähneln dem eben erstarrten PbO; sie sind blättrig, beinahe metallglänzend. Auf dem Planschliff [s. a. unter b)] erscheint das PbO dunkelblaugrün, das Eutektikum gelbgrün. Die Schmelzen mit mehr als 8 % SiO_2 scheiden sich im Tiegel in eine honiggelbe glasige und in eine entglaste Schicht. Die mit 12 bis 32.5 % SiO_2 erstarren bei schneller Abkühlung an freier Luft leicht zu vollkommenen Gläsern. Weiller (9). — Die *spez. Geww.* sind (bis 33.3 % SiO_2) bedeutend kleiner als die ber. Sie ergeben in Abhängigkeit von der Zus. zwei gerade Linien, die sich beim Metasilikat in einem stumpfen Winkel schneiden. Im einzelnen (in Xylol bestimmt):

% PbO	81.8	81.4	o-Verb. 87.0	84.0	82.2	79.72	m-Verb. 75.91	72.44	71.00	67.66	66.22
$D._4^{20}$	8.06	8.124	7.005	6.94	6.45	6.14	5.74	5.28	5.20	4.87	4.73

Wahrscheinlich ist noch ein Knickpunkt bei $PbO,3SiO_2$ vorhanden. Weiller (10). Bei dieser Verb. wird auch ein Knickpunkt der spez. Vol. liegen. Er zeigt sich nicht beim Metasilikat, wenn dieses in glasigem Zustande untersucht wird. Hilpert u. Weiller (2976). — *Optisch* zeigen auch die sehr schnell abgekühlten Gläser keine Doppelbrechung. Hilpert u. Weiller (2976). Die Refraktionsindices sind sehr hoch (etwa 2). Cooper, Kraus u. Klein (274). Die Dispersion ist bei den bleireichsten Schmelzen sehr groß und nimmt bei den bleiärmeren außerordentlich stark ab. Brechungskoeffizienten (Na-Linie):

% PbO	87.0	84.0	82.2	79.72	75.91	72.44	71.00
	2.078	2.028	1.979	1.960	1.930	1.864	1.773

Die Absorptionsspektren zeigen vollständige Auslöschung im Violett und Ultraviolett. Weiller (13). Die Farbe ist bei Schmelzen nach $2PbO,SiO_2$ dunkelgelb und wird mit wachsendem SiO_2-Gehalt heller. Die hellgelbe Färbung des fast weiß kristallisierenden Metasilikats, die wohl auf geringe Dissoziation zurückzuführen ist, verschwindet bei mehr SiO_2 (29 %) fast völlig. Mit steigender Temp. dunkelgelb, bis auf die Schmelzen mit sehr viel SiO_2. Hilpert u. Weiller (2976); Weiller (9). — *Wärmewirkung:* [S. a. unter b).] Erweichungstempp. für PO,SiO_2 480°; $PbO,2SiO_2$ 570°; $PbO,3SiO_2$ 620°; $PbO,4SiO_2$ 650°; bei Zusatz von 5 % Borsäure oder Borax niedriger, von CaO oder Al_2O_3 höher. K. Beck, Löwe u. Stegmüller (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **33**, (1910) 203).

d) *Chemisches Verhalten.* — Laufen an der *Luft* schnell an, Hilpert u. Weiller (2976); Gläser aus gleichen Teilen PbO und SiO_2 in der

Stadtluft nicht, auch nicht, wenn zu 8 T. des Glases noch 3 T. PbO gefügt werden, wohl aber nach Zusammenschm. mit 1 T. K_2O. FARADAY (*Pogg.* 18, (1830) 568). — Ueber *Verflüchtigung* von PbO oder Pb beim Erhitzen s. unter a) [S. 605] und den Alkalibleisilikaten [S. 614]. [Bei letzteren sind die Angaben über alle „Bleigläser" vereinigt.] — *Reduktion* durch H färbt die hellgelben bis weißen Silikate tief braun. Sie beginnt (anfangende Verfärbung nach 30 Min. langer Einw. des H) für die bleireichen unter 21% SiO_2, wie beim PbO, mit merkbarer Geschwindigkeit bei 240°; für das Metasilikat und die saurern Verbb. bei 285°, WEILLER (11); über 300° und verläuft, ohne Halt bei einer bestimmten Verb., bis zum Pb, wenn die Silikate fein gepulvert sind. HILPERT u. WEILLER (2977). Die Red. von $2PbO,SiO_2$ und PbO,SiO_2 beginnt bei 350°. (Dunkelfärbung durch Pb_2O.) Tiefschwarz bei 500° bis 550°. Bis 650° vollständig zu Pb reduziert, das sich in Kügelchen in einem schwarzen Schwamme ausscheidet. MOSTOWITSCH (653). Bei Rotglut im H-Strom gibt das Mol. in der Regel so viel At. H ab, wie es At. Pb enthält, sodaß $PbSiO_3$ in $PbSiO_2$, $PbSi_2O_5$ in $PbSi_2O_4$, $Pb_2Si_3O_8$ in $Pb_2Si_3O_6$ usw. übergeht. C. SIMMONDS (*Proc. Chem. Soc.* 19, (1903) 218 [I]; 20, (1904) 91 [II]; *J. Chem. Soc.* 85, (1904) 681). Die Beobachtungen können nicht bestätigt werden. W. MANCHOT u. A. KIESER (*Ann.* 342, (1905) 363). Aus den Verss. folgt die Struktur als offene oder geschlossene Kette nach

```
—Si———Si———Si—
 / \    / \    / \
O   O  O—O  O   O.
|   |       |   |
Pb—O        O—Pb
```

SIMMONDS (I). Als Rückstände bleiben „*Silicite*", in denen das Pb mit SiO_2 ebenso verbunden ist wie in den ursprünglichen Silikaten PbO mit SiO_2. Beim o-Silikat und den basischen Silikaten mengt sich Pb bei. Die Silicite sind im allgemeinen widerstandsfähiger als die Ausgangs-Silikate; werden durch saure und oxydierende Agentien wenig angegriffen. HFl und schm. Alkalicarbonate zers. SIMMONDS (II). Leuchtgas red. (~ 500°) leicht. Die schwarze M. geht beim Ueberleiten von Luft leicht wieder in das ursprüngliche weiße Pulver über. MOSTOWITSCH (654). — *Wasser* greift an. WEILLER (10). Die Aufschwemmungen in k. W. werden durch H_2S und $(NH_4)_2S$ schwarz (PbS). KOH und NaOH (h. verd.) lösen die stärker saueren ($PbSiO_3$) glatt zu Alkalisilikaten und Plumbaten. HNO_3 fällt aus den Lsgg. amorphes SiO_2, HCl kristallinisches $PbCl_2$ und SiO_2. MOSTOWITSCH (653). — *Säuren* (Mineralsäuren und Essigsäure) lösen die bleireichen bis $PbSiO_3$ leicht unter Abscheidung von SiO_2. Mit wachsendem Gehalt an SiO_2 werden die Silikate immer beständiger, sodaß $PbSi_2O_5$ durch HFl aufgeschlossen werden muß. HILPERT u. WEILLER (2977). H. verd. HNO_3, HCl und Essigsäure lösen von $6PbO,SiO_2$ bis PbO,SiO_2 die Pulver sehr leicht, Stücke schwächer. MOSTOWITSCH (652). Die Widerstandsfähigkeit gegen 4%ig. Essigsäure wächst mit zunehmendem SiO_2-Gehalt bis $PbO,2.5SiO_2$, nimmt dann stetig ab bis $PbO,3.75SiO_2$ und wächst schließlich wieder. Sie wird mitunter begünstigt bei teilweisem Ersatz des PbO durch CaO, BaO, MgO, ZnO oder Al_2O_3. P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* 1918, 247, 251; 1919, 5, 9; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 154; *C.-B.* 1919, II, 407). [S. a. S. 153.] In 4%ig. Essigsäure und 1%ig. HNO_3 ist $PbSiO_3$ ll., $PbSi_2O_5$ schon wl. Geringe Mengen Pb geben aber auch die saurern Silikate noch ab. Aehnlich verhalten sich Glasuren. Borax, Borsäure und CaO vermehren, Al_2O_3 vermindert die Pb-Abgabe. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER.

B². *Einzelne Verbindungen und Schmelzen.* — Die von MOSTOWITSCH angegebenen „B.-Tempp." sind keine im eigentlichen Sinne des Wortes. Die gewichtsproz. Zus. der Verbb. liegt teilweise nahe beieinander. Die unvermeidbare Verdampfung des PbO kann zu Fehlern führen, die mol.-proz. stark hervortreten. HILPERT u. NACKEN.

a) $6PbO,SiO_2$. — Aus den Bestandteilen (4.32% SiO_2) bei 709° bis 794°. Das Gemisch wird bei 709° weich und klebrig, bei 749° breiig und beginnt zu schmelzen.

Bei 794° wasserdünne Fl. — Dunkelbraun, hart und spröde, gepulvert dunkelgelb. Das Schm. beginnt bei 740° und ist bei 789° vollständig. Die auf 860° überhitzte Schmelze beginnt unter langsamem Rühren bei 796° eine Kruste abzuscheiden und erstarrt bei 719°. Die Temp. sinkt weiter bis 679°, steigt nach 60 bis 75 Sek. auf 681° und sinkt nach kurzer Zeit schnell. Mostowitsch (649, 653).

b) $5PbO,SiO_2$. — Das Gemisch (5.14 % SiO_2) wird bei 727° klebrig, bei 759° beginnendes Schm., bei 798° wasserdünne Fl. — Wachsartig, heller als a), mit mehr Glas. Schmp. 736° bis 796°. Die bis ~840° überhitzte Schmelze scheidet bei 789° einen festen Körper aus unter Verzögerung der Abkühlung und wird bei 700° fest. Mostowitsch (649, 653).

c) $4PbO,SiO_2$. *Bleisubsilikat.* [?] — Das Gemisch (6.34% SiO_2) wird bei 709° klebrig, fängt bei 724° an zu schm. und wird bei 726° zur wasserdünnen Fl. — Bernsteinfarben, hart, spröde; gepulvert heller als PbO. Schmp. 719° bis 729°. Erstarrung der bis ~820° überhitzten Schmelze bei 726° bis 700°. Die Temp. steigt nun bis 710° und sinkt dann schnell. Mostowitsch (649, 653).

d) $3PbO,SiO_2$. — S. a. unter B^1, b) u. B^1, c). — Schm. man $PbSiO_3$ mit wachsenden Mengen SiO_2, so vermindern sich im Dünnschliff die zunächst neben Blättchen auftretenden Nadeln stark und verschwinden bei der Zus. der Verb. vollständig. Hilpert u. Nacken. — Das Gemisch (8.51 % SiO_2) sintert bei 700° und wird klebrig, beginnt bei 725° zu schm. und schm. vollständig bei 722°. — Wachsartige harte M. Schmp. 714° bis 725°. Die bis 780° überhitzte Schmelze erstarrt sehr schnell bei 680° bis 685° unter Ansteigen der Temp. bis 706° und darauf folgendem sehr langsamem Sinken. Mostowitsch (650, 653). — Von säuliger Struktur mit starken Querspalten. Einachsig negativ. Anomale blaue Interferenzfarbe. Mit sehr wenig oder keinem freien PbO. Dies tritt in zunehmendem Maße in den bleireichen Schmelzen auf. Cooper, Kraus u. Klein (281).

e) $5PbO,2SiO_2$. — Aus den Bestandteilen (9.78 % SiO_2) bei 708° bis 729°. — Hellgelbe spröde M. mit viel Glas; Pulver grauweiß. Schmp. 728° bis 740°. Die bis ~800° überhitzte Schmelze scheidet bei 688° einen festen Körper aus, wonach die Temp. schnell bis 705° steigt, und erstarrt vollständig bei 694°. Mostowitsch (650).

f) $2PbO,SiO_2$. *Bleiortho- oder -singulosilikat.* Pb_2SiO_4. — S. a. unter B^1, b). — Bei 720° bis 755°. Das Gemisch (11.94% SiO_2) sintert bei 718° und wird klebrig, beginnt bei 732° zu schm. und ist bei 760° eine zähe Fl., deren Viskosität mit steigender Temp. abnimmt. Mostowitsch (650). Die Schmelze bleibt beim schnellen Abkühlen ohne Rühren und Impfen glasig; krist. beim langsamen Abkühlen (24° in der Minute) von selbst bei 630° unter kleiner Temp.-Erhöhung (Wärmemenge ziemlich bedeutend). Impfen macht sich, wenn nicht gerührt wird, erst mit dem Eintritt der höchsten Krist.-Geschwindigkeit bemerkbar (720°). Diese bewirkt lediglich eine Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf etwa 16° in der Minute, die bei 610° anhält. Bei kräftigem Rühren krist. die Schmelze unter gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit bei 644°, worauf die Temp. um 70°, aber nicht bis zur Schmelztemp. steigt. Diese wird erst durch vereinigtes Impfen und Rühren erreicht. Die Kurve ergibt dann bei der Schmelztemp. eine lange Haltezeit. Die Krist. erfolgt unter starkem Zusammenziehen. Hilpert u. Nacken.

Dunkelbernsteinfarbenes Glas; Pulver heller als e). MOSTOWITSCH (653). D. des amorphen 7.08, des krist. 7.50. HILPERT u. NACKEN. Farblose hexagonale Tafeln. COOPER, SHAW u. LOOMIS. Nicht hexagonal. Faserig oder säulig, mit Querspalten. Stark brechend und doppelbrechend. Optisch negativ, zweiachsig. So auch der Hauptteil in den Schmelzen mit 65 und 69 Mol.-% PbO. COOPER, KRAUS u. KLEIN (280). Brechungsvermögen gegen 2; Schmp. 746°. COOPER, SHAW u. LOOMIS. — Fängt bei 730° an zu erweichen und ist bei 765° eine viskose, bei 850° eine dünne Fl. Die bis 850° überhitzte Schmelze fängt an zu erstarren bei 680° und wird bei derselben Temp. plötzlich fest. Die Temp. steigt dann schnell bis 698° unter Aufglühen (etwas schwächer auch bei d) und e)) bis Rotglut. MOSTOWITSCH (650). Die Krist.-Geschwindigkeit wird erst etwa 20° unter dem Schmp. bemerkbar, steigt dann schnell auf den Höchstwert von 120 mm/Stde., der lange derselbe bleibt, und sinkt 340° unter dem Schmp. auf 1 mm. Die B. von Kristallkeimen tritt plötzlich bis 630° auf, wird bei etwa 500° am größten, nimmt dann stark ab und wird bei 400° sehr gering. Aber noch unter dieser Temp. lassen sich bei längerem Exponieren u. Mk. unvollkommen ausgebildete doppelbrechende Kristalle erkennen. HILPERT u. NACKEN.

g) $7PbO,4SiO_2$ [?]. — Wohl eine komplexe und unbestimmte feste Lsg. COOPER, KRAUS u. KLEIN (280). Beim Verhütten gebildet. — Nach WHEELER die Verb. k). — Hexagonal. Prisma {10$\bar{1}$0} mit Basis {0001} und undeutlichen Pyramidenflächen. (10$\bar{1}$1): (0001) = etwa 50°; c = 1.03. E. S. DANA u. S. L. PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 138; *Z. Kryst.* **11**, (1886) 310). Unter einem alten Bleiofen Prismen, dihexagonal-bipyramidal, a : c = 1 : 1.0246; vorherrschend c{0001} und m{10$\bar{1}$0}, klein p{10$\bar{1}$1} und a{11$\bar{2}$0}. Bruch muschlig. Bräunlich, in dickern Schnitten pleochroitisch (dunkelorange bis hellgelb). Glasglanz. COOPER, KRAUS u. KLEIN (278); KRAUS, COOPER u. KLEIN.

h) $3PbO,2SiO_2$. *Bleipyro- oder -mesosilikat.* $Pb_3Si_2O_7$. — Natürlich als *Barysilit.* — S. a. unter B[1], b). — Die Abweichungen von der normalen Kurve eines Eutektikums sind bei dieser Schmelze am stärksten. Die nicht übereinstimmenden Kurven zeigen im allgemeinen 2 Knicke und einen Haltepunkt. Es tritt wohl eine leicht dissoziierbare Verb. als kleines Maximum auf, das thermisch wegen der geringen Temp.-Unterschiede nicht nachweisbar ist. HILPERT u. NACKEN.

Barysilit ist hexagonal, dem Muscovit ähnlich, sehr deutlich spaltbar nach 0P; Härte 3; D. 6.11 bis 6.55; weiß, auf 0P perlmutterglänzend, optisch negativ. Schm. schon in der Kerzenflamme zu einem etwas bräunlichen durchsichtigen Glase. Läuft an feuchter Luft etwas an. HNO_3 und HCl zers. leicht. A. SJÖGREN u. C. H. LUNDSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1888**, 7; *Z. Kryst.* **17**, (1890) 428). Tafeln oder weiße oder rötliche diamantglänzende blättrige M.M. D. 6.72. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 27, (1905) 458; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 27). — Gef. in dem aus Pajsberg 77.84% PbO, 16.98 SiO_2; mit 0.41 CaO, 0.58 MgO, 3.49 MnO, 0.16 FeO, Spur Cl und 0.66 Glühverlust Summe 100.12, SJÖGREN u. LUNDSTRÖM; in dem aus Långban 79.51 PbO, 16.42 SiO_2, mit 3.34 MnO und geringen Mengen anderer Verunreinigungen Summme 100.04. MAUZELIUS bei SJÖGREN. Säulenartige Struktur mit Spaltrissen senkrecht zur Länge der Fasern; glasglänzend; einachsig mit mittlerer negativer Doppelbrechung. COOPER, KRAUS u. KLEIN (277).

Farblose Fasern mit quer gerichteten Spaltrissen. Aehnlich auch die Schmelzen mit 59, 61 und 62 Mol.-% PbO. COOPER, KRAUS u. KLEIN. $D.^{30}_{30}$ des künstlichen 6.89. HILPERT u. NACKEN. Optisch negativ; sehr stark brechend. Optisch tritt ein Eutektikum mit $2PbO,SiO_2$ nicht auf. COOPER, KRAUS u. KLEIN. — Die Schmelze entspricht in ihrem Verhalten am meisten dem Metasilikat. Die höchste Krist.-Geschwindigkeit von 20 mm/Stde. tritt dicht unter dem Schmp. bei 690° auf, während sich die Keimbildung schon

bei 680° stark bemerkbar macht. Beim Erwärmen der glasig erstarrten Schmelze beginnt sie bei 450° zu schmelzen. U. Mk. erweisen sich die Kerne als sphärolithische Aggregate. Die Doppelbrechung hat gegen die Längserstreckung entgegengesetzten Charakter wie bei Pb_2SiO_4 und $PbSiO_3$. HILPERT u. NACKEN.

i) $4PbO,3SiO_2$. — Das Gemenge der Bestandteile (16.89 % SiO_2) sintert bei 709° und wird klebrig, beginnt bei 719° zu schm. und wird bei 750° zu einem sehr viskosen Glase. — Hellgelbes irisierendes und stark lichtbrechendes Glas; Pulver weiß. Erweicht bei 740° bis 850°. Das bis ~ 880° überhitzte scheidet beim Abkühlen nichts aus. MOSTOWITSCH (650, 653).

k) PbO,SiO_2. *Bleimetasilikat.* $PbSiO_3$. — S. a. unter B[1], b), c) und d). — Natürlich als *Alamosit.* — Beim Rösten von PbS unter Zuschlag von SiO_2 bis zum Schm. unter dem Herd des Flammofens in der Nähe der Feuerbrücke. DANA u. PENFIELD [s. unter g), S. 610]; H. A. WHEELER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 32, (1886) 272; *Z. Kryst.* 12, (1887) 508). — Die Schmelze gleicher Mol. PbO und SiO_2 wird schwer gleichförmig, weil SiO_2 oben schwimmt, und liefert (unter Rotglut) Kristalle in einem Glase. L. BOURGEOIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 445). Bei 709° bis 724°. Die Mischung (21.32 % SiO_2) sintert bei 709° und wird klebrig, schm. dann bei 724° zu einem sehr zähen Glase, das erst gegen 940° so dünn wird, daß gerührt werden kann. MOSTOWITSCH (651). Bei 770°, vollständig krist. nach langem Erhitzen auf 700° bis 740°. Die bei 650° einsetzende und bei 600° sehr starke Abnahme der Krist.-Geschwindigkeit und die kleine Anzahl der Krist.-Mittelpunkte begünstigen die glasige Erstarrung. HILPERT u. WEILLER (2974). Die Abkühlungskurven, die nur bei Impfen und starkem Rühren brauchbar werden, entsprechen im wesentlichen denen bei $2PbO,SiO_2$. Die Zähigkeit der Schmelzen ist stark vergrößert. Krist.-Geschwindigkeit und Selbst-Krist.-Vermögen sind erheblich herabgesetzt. Letzteres tritt nur bei sehr verminderter Abkühlungsgeschwindigkeit (60 statt 15 Min. bei $2PbO,SiO_2$) auf. HILPERT u. NACKEN. Die Schmelze gleicher Mol. ist gleichförmig. Die farblose Verb. macht auch den Hauptteil der erstarrten Schmelzen mit 43.48 und 52 Mol.-% PbO aus. COOPER, KRAUS u. KLEIN (275).

Alamosit bildet schneeweiße rundliche M.M. aus fast farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden, stark licht- und doppelbrechenden Fasern. Monoklin; 1.375 : 1 : 0.924; $\beta = 84° 10'$. Formen: {001}, {100}, {010}, {110}, {101}, {011} {$\bar{1}$21}, {121}; vollkommen spaltbar parallel {010}, quer zur Faserrichtung. Ebene der optischen Achsen die Symmetrieebene. Wohl isomorph mit Wollastonit. Gleicht im Aussehen dem Barysilit [S. 610], hat aber andere optische Eigenschaften. Härte 4.5; D. 6.488 ± 0.003. Schm. leicht zu einer grüngelben Perle, k. farblos. L. in HNO_3 unter Abscheidung von SiO_2-Gallerte. C. PALACHE u. H. E. MERWIN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 27, (1909) 399; *Z. Kryst.* 46, (1909) 513). — Ueber das Hüttenprod. s. unter g) [S. 610].

Künstliches hellgelb, krist. fast weiß, HILPERT u. WEILLER (2976); farbloses Kristallglas, Pulver schneeweiß, MOSTOWITSCH (653); physikalisch und optisch [s. a. unter B[1], c), S. 607] wie natürliches, körnig, spaltbar nach einer Richtung, zweiachsig-positiv, stark brechend und doppelbrechend. COOPER, KRAUS u. KLEIN (275). Feine Krystalle mit Längsauslöschung und schwacher Polarisation; kleinste optische Elastizitätsachse die Längsachse. BOURGEOIS. Nach NACKEN zweiachsig, rhombisch oder monoklin. HILPERT u. WEILLER (2975). — D. des krist. 6.36, des amorphen 5.93. HILPERT u. WEILLER (2976). — Spez. Wärme zwischen 20° und 100° des krist. 0.07807, des amorphen 0.07886. K. SCHULZ (*C.-B. Miner.* 1911, 632). — Schmp. 766°. COOPER, SHAW u. LOOMIS (3993). Die Schmelze zeigt langsamere Steigerung

der linearen Krist.-Geschwindigkeit als die des o-Silikats. Sie ist am größten 100° unter dem Schmp. mit 18 mm/Stde.; etwas tiefer beginnt auch schon die Keimbildung. Sie läßt sich noch bei 470° nachweisen. Hier ist jedoch die Krist.-Geschwindigkeit so gering, daß die Kerne in mkr. Ausmessungen bleiben und doppelbrechende Kristallite bilden. Ihr Entwickeln ist (wie beim o-Silikat) unmöglich. Hilpert u. Nacken. — Bildet mit PbO ein wegen der zunehmenden Unterkühlung von 675° an gleitendes Eutektikum. Weiller (9). — Physikalische Eigenschaften s. a. unter B[1], c) [S. 607]. — Red. durch H und Einw. von Säuren s. unter B[1], d) [S. 608]. HNO_3 greift stark an. Bourgeois. — Lösen von ZnO s. unter Pb und Zn.

Gef. im Alamosit 78.13% PbO, 21.11 SiO_2, mit geringen Verunreinigungen Summe 99.94, Palache u. Merwin; im Hüttenprod. außer Verunreinigungen, 73.66 (72.93) PbO 17.11 (18.51) SiO_2. Wheeler.

C. *Bleisulfosilikate.* a) *Allgemeines.* — Aus dem Gemisch von fein verteiltem Pb und Si in H_2S bei 800° bis 1000°. Das System PbS-SiS_2 ergibt bei der thermischen Analyse 3 Verbb. L. Cambi (*Soc. chim. ital.*, 2. 12. 1911; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 299).

b) 3PbS,SiS_2. — Durch Rk. zwischen den festen Bestandteilen bei 748°. — Braunrot. Cambi.

c) 2PbS,SiS_2. — Braunrote große Kristalle. Schm. unter Zers. bei 767°. Cambi.

d) 3PbS,2SiS_2. — Ziegelrote glänzende Kristallmassen. Schm. unter Zers. bei 737°. Cambi.

D. *Siliciumbleifluoride. Bleisilicofluoride. Bleifluorsilikate.* a) *Lösungen und Verschiedenes.* — S. a. S. 46. 125, 126. — Lösen — 1. von Pb, A. u. L. Lefranc u. A. Vivien (*Engl. P.* 10331, 3. 7. 1890) [s. a. unter b, α)], — 2. von PbO in H_2SiFl_6. [Alte Angabe.] Die Lsg. des PbO in H_2SiFl_6 trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein, das (vom Geschmack der übrigen Pb-Salze) sich wieder völlig in W. löst. Berzelius. Die Lsg. wird leicht übersättigt. Aus der richtig konz. krist. die normale Verb. in 2 Formen mit 2 oder 4 Mol. H_2O. Bisweilen scheint sich noch eine dritte Form zu bilden. Jedoch erstarrt die Mutterlauge beim Herausnehmen dieser Kristalle aus ihr. Ch. de Marignac (*Ann. Min.* [5] **15**, (1859) 251; *Oeuvres* I, 614; II, 27). Man fügt PbO oder $Pb(OH)_2$ zu h. H_2SiFl_6, filtriert die schwach saure Lsg. ab, fügt Alkalinitrat als feines Pulver oder in Lsg. zu, filtriert, wäscht und trocknet. W. Mills (*Engl. P.* 6143, 14. 3. 1904). — 3. Man versetzt H_2SiFl_6 (durch Lösen von SiO_2 in 40 bis 50%ig. HFl) allmählich mit $PbCO_3$, filtriert vom zuerst ausfallenden $PbSO_4$ und $PbFl_2$ ab, und löst in der klaren Fl. weiter $PbCO_3$, bis in der Nähe des Neutralpunktes basische Salze fallen. — Die fast neutrale Lsg. zers. sich an der Luft langsam unter Abscheidung von SiO_2. Fällt man aus ihr das Pb durch H_2S und treibt diesen aus dem Filtrat durch einen starken Luftstrom schnell wieder aus, so erhält man reine H_2SiFl_6. F. Fischer u. K. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 307). — 4. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder andern Bleisalzen (auch Oxyden) durch H_2SiFl_6. Th. Cobley (*Engl. P.* 1732, 8. 7. 1861 [1]). — 5. Aus Bleisilikat durch HFl (Gas oder wss.), Cobley (I); durch Dest. mit $CaFl_2$ oder Kryolith und H_2SO_4, Cobley (*Engl. P.* 1734, 9. 7. 1861); durch H_2SiFl_6. Lefranc u. Vivien. — El. Leitfähigkeit der Lsg.: F. A. Patterson (*Met. Chem. Engng.* **11**, (1913) 670). Elektrolyse s. S. 126.

b) *Normal.* $SiFl_4,PbFl_2,xH_2O$. *Oder vielmehr* $PbSiFl_6,xH_2O$. — Vgl. a. unter a).

α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Mit 1 Mol. H_2O. Merck (*Index*, 2. Aufl. 1902, 203). —

1. Man elektrolysiert konz. (D. 1.30) oder sehr verd. H_2SiFl_6 zwischen Pb-Elektroden mit Diaphragma bei Zimmerwärme mit 1 bis 3 Amp./qdm (Anode). Es rollen stetig weiße Wolken der Verb. von der Anode ab. Diese löst sich glatt, entwickelt kein Gas und bedeckt sich nicht mit PbO_2. Die Anodenfl. enthält wenig Pb und oxydiert nicht [Abwesenheit von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$]. Ohne Diaphragma tritt die B. des Nd. zurück und fällt viel Pb an der Kathode mit oder ohne Entw. von H. Bei mittlerer Konz. (17 bis 20%) [und Diaphragma] löst sich reichlich Pb von der Anode, bei 1 Amp. ohne B. eines Nd. und mit quantitativer Fällung von Pb an der Kathode. Auch gleichzeitige Anwendung einer unl. Anode (Kohle) führt nicht zur B. von $Pb(SiFl_6)_2$. K. Elbs u. R. Nübling (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 781). — 2. Aus der Lsg. von PbO in H_2SiFl_6. Marignac. — Die nicht gut ausgebildeten Kristalle nach (2) sind monoklin prismatisch; 1.4220 : 1 : 1.4306; β = 103° 44′. Prismen von m{110} mit c{001}, seltener a{100} und ϱ{10$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *108° 12′; (001) : (100) = 76° 16′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = *52° 5′; (001) : (110) = *82° 0′; (110) : (10$\bar{1}$) = 68° 40′. [Ber. von Gossner; vgl. P. Groth (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 553).] Wird leicht feucht. Verliert das H_2O nur gleichzeitig mit $SiFl_4$. Noch unter 300° hinterbleibt $PbFl_2$ (gef. 64%, ber. 63.641). Marignac.

			Elbs u. Nübling.	Marignac.
Pb	207	53.77	53.47	53.33
Si	28	7.27	37.2	6.30
6Fl	114	29.61		28.86
$2H_2O$	36	9.35		
$PbSiFl_6,2H_2O$	385	100.00		

Ber. 53.70% Pb, 36.96 $SiFl_6$. Elbs u. Nübling.

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man läßt den mit $PbSiFl_6$ gesättigten Elektrolyten α) einige Tage stehen. Elbs u. Nübling. — 2. Verdunsten der Lsg. von PbO in H_2SiFl_6 bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. — Ziemlich große, nach c{001} oder a{100} dicktafelige Kristalle. Monoklin prismatisch. 1.5772 : 1 : 0.9735; β = 91° 30′. Außer den genannten Flächen o{111} und ω{$\bar{1}$11} untergeordnet, seltener m{110}, n{210}, ζ{21$\bar{1}$}, σ{20$\bar{1}$} und b{010}. (100) : (210) = *38° 15′; (100) : (110) = 57° 37′; (001) : (111) = *48° 36′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 78° 37′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 49° 31′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 79° 58′; (21$\bar{1}$) : (2$\bar{1}\bar{1}$) = 63° 38′; (001) : (100) = *88° 30′; (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 51° 54′; (100) : (111) = 65° 15′; (100) : (11$\bar{1}$) = 67° 3′. Vollkommen spaltbar nach c, unvollkommen nach b. Marignac. [Vgl. Groth, 555.] Weißer voluminöser Nd. aus feinen Nadeln. Geht bei längerm Stehen oder gelindem Erwärmen in α) über. Elbs u. Nübling. Schm. unter 100°, verliert gleichzeitig H_2O und $SiFl_4$ und hinterläßt weit unter Rotglut nur $PbFl_2$ (gef. 58.2%, ber. 58.20). Marignac.

			Elbs u. Nübling.	Marignac.
Pb	207	49.17	48.87	48.67
Si	28	6.65	34.09	5.64
6Fl	114	27.08		28.38
$4H_2O$	72	17.10		
$PbSiFl_6,4H_2O$	421	100.00		

Ber. 49.11% Pb, 33.8 $SiFl_6$. Elbs u. Nübling.

c) *Sauer.* — Bisher nur in Lsg. erhalten. — S. unter a) und S. 126, 127. — Eignet sich etwas weniger gut als saures Bleifluorborat [S. 429, 125, 126] für ein Voltameter. Die kathodische Abscheidung ist bis etwa 2 Amp./qdm schön weiß, ohne Kristalle, über 8 bis 11 Amp. grau mit abreibbaren Kristallen, bei 40° noch bei 14 Amp. brauchbar. F. Fischer, K. Thiele u. E. B. Maxted (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 349).

d) *Basisch.* — Fällt durch A. aus a) oder bei der Elektrolyse einer fast neutralen Lsg. an der Bleianode. Fischer u. Thiele (307, 309).

E. *Bleiboratsilikate.* — 112 T. PbO schm. mit 16 SiO_2 und 24 B_2O_3 zu einem blaßgelben Glase, D. 6.44, das schwieriger als Bleiborat, aber leichter als Flintglas schm.

und in H_2S stark anläuft. FARADAY (*Pogg.* 18, (1830) 568). — 5% Borsäure machen Bleisilikate leichter fl. (sodaß der Erweichungspunkt des Monosilikats 460°, des Disilikats 540°, des Trisilikats 600° wird) und erhöhen den Angriff durch 1%ige HNO_3 und 4%ige Essigsäure. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, (1910) 203). — Zusatz von 0.25 Mol. B_2O_3 zu Gläsern mit 1.5 bis 4 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. PbO begünstigt den Angriff durch 4%ig. Essigsäure. P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* 27, (1918) 5, 9).

F. *Kaliumbleisilikate.* Auch *Natriumbleisilikate.* F.[1] *Allein.* a) *Gewöhnliche Bleigläser.* — *Flintglas, Bleiglasuren, Mainzer Fluß.* — Normale Zus. des Glases $K_2O.PbO,6SiO_2$ mit 13.3% K_2O, 32.7 PbO, 53.4 SiO_2. — 1. Schm. von K_2CO_3 und PbO oder Pb_3O_4 mit SiO_2. [Altes Verf.] — 2. Schm. von Pb_3O_4 mit Wasserglas. MERZ (*Bayer. Kunst-Gewerbebl.* 1860, 4; *J. B.* 1860, 697). — Weiß, bei größerm Gehalt an PbO gelb, bei Ggw. von Pb (oder Pb_2O) grün. Flintglat ist ausgezeichnet durch hohe D., starkes Lichtbrechungsvermögen, Weichheit und leichte Schmelzbarkeit. [Alte Angaben.] — D. 3.591 für Flintglas I. nach $2K_2O,5PbO,17SiO_2$ (8% K_2O, 0.5 Na_2O, 46.6 PbO, 44.5 SiO_2, 0.4 MnO + As_2O_3); 3.495 für Flintglas II. nach $2K_2O,5PbO,22SiO_2$ (6.93 K_2O, 42.14 PbO, 0.41 Al_2O_3 + Fe_2O_3, 50.5 SiO_2), A. GRAY u. J. J. DOBBIE (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 38; *Chem. N.* 77, (1898) 143); 4.701 für schweres Bleiglas (2.544 für Spiegelglas). W. BEETZ (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 23). — Die beim Härten durch Kühlen auftretende Spannung ist am größten bei 40 bis 60% PbO. Stark gespannte Gläser zeigen bei Zimmertemp. einen allmählichen Ausgleich der Spannung, schwach gespannte eine geringe Zunahme. Glas mit etwa 76% PbO wird bei jeder beliebigen Kühlweise keine Doppelbrechung zeigen. E. ZSCHIMMER u. H. SCHULZ (*Ann. Phys.* [4] 42, (1913) 345). — Spez. Wärme von Flintglas mit 44.7% PbO 0.1234. P. SUBOFF (*J. russ. phys. Ges.* 28, 22; *J. B.* 1896, 69). Wärmeleitungskoeffizient des schweren Bleiglases 0.04313 (Spiegelglas 0.04523). BEETZ. — DE. für Glas mit 45% Pb 7.44 (bleifrei 7.11), A. WINKELMANN (*Wied. Ann.* 38, (1889) 161); für Flintglas I. 7.991 bei 14°, II. 7.966 bei 15°, 7.630 bei 120°. GRAY u. DOBBIE. Schweres Bleiglas leitet bei gewöhnlicher Temp. statische Elektrizität sehr gut (Zeit der Entladung des Sinuselektrometers 0 gegen 152 bei Spiegelglas), den el. Strom sehr schlecht (Widerstand bei 300° 66010 Mill.-QE. gegen 17746 Mill. bei Spiegelglas). BEETZ. Der spez. Widerstand ist am höchsten beim Trisilikat, TH. GRAY (*Proc. Roy. Soc.* 33, (1882) 265; 34, (1883) 199). Er beträgt wahrscheinlich für Flintglas I. über 35000×10^{10} bei allen Tempp. bis 135°, für II. über 18000×10^{10} bis 130°. Spez. Leitfähigkeit für Flintglas I. 7.991 bei 14°, II. 7.966 bei 15°, 7.630 bei 120°. GRAY u. DOBBIE.

Oxydierendes Erhitzen verändert nicht, reduzierendes zers. das Silikat und verflüchtigt Pb. Beim Einfritten der Bleigläser geht PbO verloren, umso mehr, je reicher das Glas daran ist, noch mehr beim reduzierenden Fritten. M. STOERMER (*Chem. Ztg.* 25, (1901) 818). Aus geschm. Bleigläsern verflüchtigt sich bei 900° bis 1400° etwa ebenso viel PbO in 15 Min. beim Nicht-Rühren wie in 1 Stde. beim Rühren. Die Verflüchtigung kann so klein gehalten werden, daß der Brechungsindex nicht beeinflußt wird. O. ANDERSON (*J. Am. Ceram. Soc.* 2, (1919) 784; *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) A. 24). Das Schwarzwerden in reduzierender Flamme beruht auf der B. eines Gemenges von Pb und [? P.] „Silicit" [s. S. 608]. C. SIMMONDS (*J. Chem. Soc.* 85, (1903) 681). — S wird von schm. Bleikristallglas (13% $K_2O,2Na_2O,36PbO,49SiO_2$) nicht aufgenommen. E. GRIESHAMMER (*Sprechsaal* 43, (1910) 153, 165). Das feste Glas läuft an H_2S-haltiger Luft an, umso leichter, je mehr PbO es enthält, und je feiner gepulvert es ist. [Alte Angabe.] K_2S_3, Na_2S, ZnS, CdS, PbS und FeS lösen sich unter B. von PbS, das bei langsamem Erkalten der Schmelze krist. und schwarze Gläser erzeugt. GRIESHAMMER. — Na_2O_2 im Gemenge mit ZnS und etwas $K_2S_2O_8$ zers. Bleiglasuren und -schlacken beim Zünden mit brennendem Mg-Draht.

J. H. Walton jr. u. H. A. Scholz (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 779). — Gegen verd. Säuren [1%ige HNO_3, 4%ige Essigsäure] sind Glasuren widerstandsfähig [s. a. S. 153 u. 608], wenn bei Ersatz des Al_2O_3 durch 1 Mol. PbO das Verhältnis der basischen zu den sauren Bestandteilen (Prozentgehalte durch Mol.-Geww. dividiert) nicht über 2, bei Ersatz durch 3 Mol. PbO nicht über 3 steigt. F. E. Thorpe u. C. Simmonds (*Proc. Chem. Soc.* 17, (1901) 113; *J. Chem. Soc.* 79, (1901) 791). Die in der Glasur enthaltenen verschiedenen Pb-Verbb. werden verschieden leicht gel. Sd. 4%ige Essigsäure schließt weiter auf als solche von 25°. Die Abgabe von Pb ist geringer bei aufgebrannten gefritteten als bei gepulverten, bei lange gebrannten als bei kurz erhitzten. Ihr Verlauf hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. K. Beck, Löwe u. Stegmüller (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, (1910) 203).

b) *Kaliumreiche Körper.* — Wasserglaslsg. nimmt etwas PbO beim Schütteln, schneller in der Wärme, auf und verwandelt sich in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen M. austrocknet. Fuchs (*Kastn. Arch.* 5, (1825) 401).

F.[2] *Mit Phosphat.* — P_2O_5 trübt die Alkalibleigläser nur bei Ggw. von Ca. Reine Alkalibleiphosphatsilikate sind selbst bei anormalem Alkalibleiverhältnis fast ebenso widerstandsfähig wie normale Natriumcalciumsilikate. O. Inwald (*Chem. Ind.* 22, (1899) 376).

F.[3] *Mit Borat.* — 5% Borax setzt den Erweichungspunkt der Bleisilikate herab, beim Monosilikat auf 450°, Disilikat 510°, Trisilikat 600°, Tetrasilikat 590°. — 1%ige HNO_3 und 4%ige Essigsäure nehmen mehr Pb als aus den reinen Silikaten auf. Beck, Löwe u. Stegmüller.

G. *Calciumbleisilikate.* a) *Allein.* a[1]) *Ganomalith.* $CaPb_2Si_2O_7$ *oder* $Ca_2SiO_4,Pb_3Si_2O_7$ *oder* $Ca_4Pb_4(PbOH)_2(Si_2O_7)_3$. *Mesosilikat.* — Name von γάνωμα = Glasur. — Derb, farblos oder weißlich, stark fettglänzend, durchsichtig, stark doppelbrechend, optisch zweiachsig. D. 4.98. Härte 4. A. E. Nordenskiöld (*Geol. Fören.* 3, (1877) 376; *Z. Kryst.* 2, (1878) 307). Farblose (bisweilen grau getönte) tetragonale Prismen. Deutlich spaltbar nach {110} und {001}. Sehr spröde. D. 5.722 (5.730, 5.762). Härte etwa 3. Fett- bis Glasglanz. Sehr stark lichtbrechend. Schm. leicht, in dünnen Splittern schon in der Kerzenflamme. L. in w. HNO_3. A. Sjögren (*Geol. Fören.* 6, (1883) 531; *Z. Kryst.* 8, (1889) 650).

		Wiborgh.	Lindström.
CaO	9.01	9.90	9.34
PbO	71.70	69.42	68.80
SiO_2	19.29	20.40	18.33
$CaO,2PbO,2SiO_2$	100.00	99.72	100.03

Berechnet von C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Ergänz., Leipzig 1886, 109). — Aus Långban, D. 4.98. Wiborgh (*Geol. Fören.* 6, (1883) 537). — Aus Jakobsberg, D. 5.72 bis 5.76. Summe mit kleinen Mengen vieler anderer Bestandteile, darunter 0.57% Glühverlust und als überwiegendem 2.29 MnO. G. Lindström (*Geol. Fören.* 6, (1883) 662). — Auf 100% umger. ergibt sich 11.40 CaO, 69.46 PbO, 18.51 SiO_2, 0.63 H_2O (ber. für $Ca_4Pb_4(PbOH)_2(Si_2O_7)_3$ 11.55, 68.97, 18.56, 0.92). S. L. Penfield u. C. H. Warren (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 8, (1899) 339 [I]; *Z. Kryst.* 32, (1900) 237 [II]). — Gef. ursprünglich in vorläufiger Analyse [Probe wohl stark verunreinigt] 1.86 $(K,Na)_2O$ + Glühverlust, 4.89 CaO, 3.68 MgO, 20.01 MnO, 34.89 PbO, 34.55 SiO_2. Lindström bei Nordenskiöld.

a[2]) $Ca_2Pb(SiO_3)_3$. — *Margarosanit.* — S. Nachträge.

a[3]) *Glasuren.* — 2½% CaO erhöht den Erweichungspunkt des Bleimonosilikats auf 520°, den des Disilikats auf 590° und vermehrt die Abgabe von Pb an verd. Säuren. Beck, Löwe u. Stegmüller.

b) *Mit Sulfat. Röblingit.* $Ca_7Pb_2H_{10}S_2Si_5O_{28}$. *Vielleicht* $5CaH_2SiO_4$, $2(Ca,Pb)SO_4$ (oder $CaO.PbSO_4$). — Weiße dichte und feste Anhäufungen von kleinen parallel auslöschenden und schwach doppelbrechenden Prismen. D. 3.433; Härte gegen 3. Verliert H_2O bei ziemlich hoher Temp. Schmelzbarkeit 3. Ll. in Säuren. — Gef. 25.91 (25.98) % CaO, 31.07 (30.99) PbO, 6.36 (6.35) H_2O, 9.01 (8.99) SO_3, 23.51 (23.66) SiO_2; außerdem 0.16 (0.09) K_2O, 0.43 (0.36) Na_2O, 1.33 (1.46) SrO, 2.46 (2.51) MnO; Summe im Mittel 100.32. SrO und MnO ersetzen einen Teil des CaO. S. L. PENFIELD u. H. W. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, (1897) 413).

c) *Mit Chlorid. Nasonit.* $Ca_4Pb_6Cl_2(Si_2O_7)_3$. — Weiße fett- bis diamantglänzende kristallinische M.M. (tetragonal?) von ziemlich starker positiver Doppelbrechung. D. 5.425. Härte 4. Schm. im geschlossenen Rohr unter Abgabe einer Spur H_2O und reichlichem Sublimieren von $PbCl_2$ zu einem amethystfarbigen Glase; vor dem Lötrohr (auch unter Verpuffen) zu einem halb durchscheinenden Kügelchen, wobei das Pb die Flamme färbt. Gibt in der Red.-Flamme ein Sublimat von $PbCl_2$, etwas näher an der Probe eins von PbO und Kügelchen von Pb. Ll. in verd. HNO_3. PENFIELD u. WARREN (I; II, 234).

		WARREN.	
		I.	II.
CaO	11.33	11.59	11.20
PbO	67.68	67.32	65.68
Cl	3.59	3.57	2.81
SiO_2	18.21	18.32	18.47
	100.81	100.80	100.17
O = 2Cl	0.81	0.80	
	100.00	100.00	

Die Summe unter II. (Mittel aus 2 Analysen) mit 0.83 % MnO, 0.82 ZnO, 0.10 FeO, 0.26 H_2O. Zieht man 2.16 % Klinoëdrit ($CaZnH_2SiO_5$) ab, setzt für MnO und FeO die äq. Menge CaO, für die übrig bleibenden 0.09 H_2O eine äq. Menge Cl und rechnet auf 100 um, so ergibt sich I. PENFIELD u. WARREN.

d) *Mit Baryum. Hyalotekit.* $CaO,BaO,PbO,4SiO_2$ im wesentlichen. — *Oder noch mit Bor und Fluor.* $RFl,3RB_4O_7,12R(SiO_3)_2$. — Name von ὕαλος = Glas. — Grobkristallinisch, derb. Spröde. Härte 5 bis 5.5. D. 3.81. Weiß- bis perlgrau; Glas- bis Fettglanz; halb durchsichtig. Schm. vor dem Lötrohr zu einem klaren Glase, das in der Reduktionsflamme durch Pb geschwärzt wird; mit Phosphorsalz unter Hinterlassung eines SiO_2-Skeletts; mit wenig Na_2CO_3 zu einem farblosen Glase, mit mehr auf C in der Reduktionsflamme zu einem Bleikorn unter gelbem PbO-Beschlag. Unl. in H_2SO_4 und HCl. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **3**, (1877) 382; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 307).

	NORDENSKIÖLD.	LINDSTRÖM.
CaO	7.00	7.91
BaO	20.66	20.08
PbO	25.30	25.11
SiO_2	39.62	39.47
		100.37

Aus Långban. — Unvollständige Analyse; außerdem 0.82 % Glühverlust. NORDENSKIÖLD. — Summe mit 0.99 % Fl, 3.73 B_2O_3, sowie kleinen Mengen K, Na, Be, Al, Mn^{II}, Fe^{III}, Cu^{II}, Fl, Cl, Glühverlust. G. LINDSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, 589; *N. Jahrb. Miner.* **1889**, II, 277).

H. *Magnesiumbleisilikat.* $MgPbSiO_4,H_2O$. *Molybdophyllit.* — Blättrige M.M.; hexagonal; dünne Blätter undurchsichtig, dicke schwach grünlich; biegsam wie Glimmer; D. 4.715; Härte 3 bis 4; negative Doppelbrechung. — Gef. 11.71 % MgO, 61.09 PbO, 18.15 SiO_2, 6.32 H_2O; mit 0.69 K_2O, 0.82 Na_2O, 0.46 Al_2O_3 Summe 99.24.

G. Flink (*Bull. Geol. Inst. Ups.* 5, (1900) I, 91; *Bull. soc. franç. minér.* 24, (1901) 437; *Z. Kryst.* 36, (1902) 196).

J. *Aluminiumbleisilikate.* J[1]. *Allein.* a) *Bleifeldspäte.* $Al_2Pb(SiO_4)_2$. — Die künstlichen sind isomorph mit den natürlichen. Fouqué u. Michel-Lévy (*Bull. soc. franç. minér.* 3, (1880) 124).

b) *Glasuren.* — 5% Al_2O_3 erhöhen den Erweichungspunkt von Bleimonosilikat auf 595°, von Disilikat auf 660°, von Trisilikat auf 700° und vermindern die Angreifbarkeit der Glasuren durch verd. Säuren. Beck, Löwe u. Stegmüller.

J[2]. *Mit Natrium und Schwefel. Bleiultramarine.* a) *Abkömmlinge des Ultramarinblaus.* α) Erhitzen von grünem Na-Ultramarin mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. unter Druck. — Gef. 48.54% Pb, 8.62 Al, 4.21 S, 10.04 Si, 28.59 O; ½Pb : Al : S : Si : O = 3.586 : 2.420 : 1 : 2.725 : 10.525 (gegen Na : Al : S : Si : O = 3.564 : 2.590 : 1 : 2.658 : 10.525 im Ausgangsprod.). J. Szilasi (*Ann.* 251, (1889) 97).

β) Erhitzen eines kieselarmen Ultramarinblaus (15.5% Na, 0.7 Ca, 29.18 Al_2O_3, 9.33 S, 38.27 SiO_2) mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. im Schießrohr, das in Seesand in eine schmiedeiserne Bombe eingesetzt ist, auf 160°. — Bräunlichgelb. W.NaOH löst Pb und färbt langsam schwarz. Verd. HNO_3 scheidet sofort SiO_2 ab. $NaNO_3$-Lsg. tauscht bei 190° im Schießrohr sein Na nicht aus. Natriumpolysulfid-Lsg. wirkt in 2 Monaten nicht ein. Alaun-Lsg. färbt sich in der Kälte schwarz, ohne daß Geruch nach H_2S auftritt. W.HCl färbt unter Zers. dunkel, dann unter H_2S-Entw. wieder hell. NaCl-Lsg. ändert in 2 Monaten die Farbe nicht wesentlich, nimmt aber etwas Pb auf. KJ- und $K_2Cr_2O_7$-Lsg. wirken bei mehrstündigem Kochen nicht. — Gef. 19.72% SiO_2 (ber. im Ausgangsstoff, wenn sämtliches Na durch Pb ersetzt ist, fast genau 20%). L. Wunder (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 217 [I]). [Kurz erwähnt: L. Wunder (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1017).]

γ) Wie β), dessen Eigenschaften es teilt, bei 120° bis 150° aus kieselreichem Ultramarinblau (14.51% Na, 0.37 CaO, 24.54 Al_2O_3, 13.28 S, 41.30 SiO_2). — Im Ausgangsstoff werden 12.03% Na durch Pb ersetzt. Wunder (I).

b) *Bleiultramarinrot.* — Aus Ultramarinrot durch konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. bei 180° im Einschmelzrohre quantitativ. — Bläulichgrau. Schm. auf Kohle zu einem gelblichen Glase. L. in schm. NaOH; W. scheidet aus der Schmelze PbS ab. Sd. NaOH greift nicht an. H_2S-W. schwärzt sofort. W. verd. HCl zers. unter vorübergehender Schwärzung zu einem weißen Brei. Die Schmelze mit NaCl ist am Rande blau. Schm. KJ liefert blaues K-Ultramarin 2. Ordnung und gelbes PbJ_2. NaCl und KJ ersetzen bei 200° im Schießrohr nicht das Pb rückwärts. Sd. Lsgg. von NaCl und KJ greifen nicht an. L. Wunder (*Z. anorg. Chem.* 79, (1913) 347 [II]).

c) *Vom Ultramarinviolett.* — Ultramarinviolett wird durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. bei 160° im Einschmelzrohr grau; diese Körper durch KJ und LiCl blau. Wunder (II, 345).

Blei und Chrom.

I. Blei und Chrom allein und mit Sauerstoff. A. *Bleichrom.* — Erhitzen der Bestandteile bis 1600°. Verflüchtigung erheblicher Mengen Pb (bis 10% der Legierungen). — Im fl. Zustande Mischungslücke von etwa 10 (jedenfalls weniger als 25) bis etwa 73% Cr bei 1470°. Pb erniedrigt

den Schmp. des Cr beträchtlich, 27 % auf etwa 1470°. Bei dieser Temp. geht die gesättigte Lsg. von fl. Pb in fl. Cr (73 %) in eine mit weniger als 25% Cr über (Haltepunkt bei 325°). Aus ihr scheidet sich unter Sinken der Temp. sämtliches Cr aus, bis bei 325° reines Pb erstarrt. Die Zeitdauer dieses Haltepunkts bei 325° nimmt mit wachsendem Cr-Gehalt ab, wird erst bei 100 % Null. Cr erniedrigt den Schmp. von Pb nicht, sodaß die eutektische Konz. praktisch bei reinem Pb liegt. — Sehr inhomogen und schwer zu schleifen. — Die Schliffe haben Andeutungen der B. von Schichten und Tropfen. G. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 429).

B. *Bleichromit.* $PbCr_2O_4$. — Vermischen der alkal. Lsgg. beider Oxyde. — Grüner Nd. MARCEL (*Compt. rend.* 43, (1856) 927).

C. *Bleichromate.* C[1]. *Pb^{II}-Verbb.* C[1,a]. *Allgemeines.* a) *System PbO-CrO_3.* — Schmelzgemische, die reich an CrO_3 sind, und solche mit viel $PbCrO_4$ zers. sich unter 200°, wodurch das System ternär wird, oder nach Abgabe des sämtlichen O in das Cr_2O_3-$PbCrO_4$ übergeht. GERMS; JAEGER u. GERMS (153). — Im System PbO-CrO_3-H_2O ist bei 25° unter 0.00002 molar CrO_3 die Verb. $2PbO,CrO_3$ möglich, $PbCrO_4$ beständig neben stärkern Lsgg. bis 6.87 molar, bei noch stärkern $PbCr_2O_7$ Bodenkörper, das bis 10.8 molar mit der Lsg. und festem CrO_3 im Gleichgew. ist. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 226).

b) *System PbO-$PbCrO_4$.* — Es bestehen die Verbb. Pb_5CrO_8, $Pb_7Cr_2O_{13}$, Pb_2CrO_5 und $PbCrO_4$. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 154). [Näheres unter den einzelnen Verbb.] [S. a. HICKS im Nachtrage.]

C[1,b]. *Basisch.* a) *Verbb. nicht angegebener Zusammensetzung.* Meist wohl $2PbO,CrO_3$. — 1. Aus Pb oder PbO und Alkalichromaten elektrolytisch. Eine scharlachfarbene glänzende Verb. entsteht in Pb-Elementen mit K_2CrO_4 und etwas CaO. J. J. W. WATSON u. TH. SLATER (*Engl. P.* 595, 1. 11. 1852). Man elektrolysiert $1^1/_2$- bis 2 %ige wss. Lsg., die zu $^2/_3$ aus $NaClO_3$, zu $^1/_3$ aus Na_2CrO_4 besteht, zwischen Anoden aus Bleistaub oder PbO in platinierten Hartbleigerüsten und Kathoden aus natürlichem $PbCrO_4$ oder $Pb_3Cr_2O_9$ in Weich- oder Hartbleigerüsten. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 105143, 4. 9. 1895). — Vorübergehend violette, wahrscheinlich stark basische Prodd. beschrieb PRINVAULT (*Dingl.* 220, (1875) 259). — 2. Aus $PbSO_4$, MgO und K_2CrO_4. S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896). — 3. Aus Blei-Lsgg. und K_2CrO_4. Weiteres unter $2PbO,CrO_3$ und $3PbO,2CrO_3$. Kristalle aus Gelen: H. N. HOLMES (*J. Franklin Inst.* 184, (1917) 743). — 4. Aus $PbCrO_4$ und W. mehr oder weniger kristallinisch, wenn die feuchte Verb. auf einer Zn-Platte (in Glasstreifen zur Verhütung des Verdunstens eingekittet) einige Zeit liegen bleibt. Daneben entsteht $ZnCrO_4$. BECQUEREL SEN. (*Compt. rend.* 76, (1873) 245). — 5. Aus $PbCrO_4$-Paste und PbO. TOELLE u. VOM HOFE (*D. R.-P.* 186972, 17. 5. 1905); J. KRONEN (*Engl. P.* 19732, 4. 9. 1906).

b) $5PbO.CrO_3$; $4PbO,PbCrO_4$; Pb_5CrO_8. — Aus Schmelzen von 89 bis 82.5 Mol.-% PbO mit $PbCrO_4$ unter 815°. Schmelzen mit mehr PbO setzen nur dieses fest ab. Neigung zur Unterkühlung nicht sehr groß. Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering. — Wahrer Schmp. fehlt. Ueber der Verflüssigungstemp. bald O-Abspaltung. Bei 815° Umsetzung in eine Fl. und festes β-$Pb_7Cr_2O_{13}$. GERMS; JAEGER u. GERMS (154).

c) $4PbO,CrO_3,H_2O$; $3PbO,PbCrO_4,H_2O$; Pb_4CrO_7,H_2O. — Schütteln von frisch gefälltem Bleihydroxyd mit sehr allmählich zugesetztem 0.05 n. K_2CrO_4 [vgl. $6PbO, N_2O_5, H_2O$, S. 269], bis ständige Prüfung ergibt, daß kein

Pb mehr in Lsg. geht und die farblose Lsg. schwach gelb geworden ist. Bei weiterem Zusatz entsteht $2PbO,CrO_3$. — Unansehnlich ockerfarbene voluminöse M. aus sehr kleinen Nadeln. Nach dem Erhitzen häßlich braunrot. Strömholm (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 443).

		Strömholm.
PbO	88.32	88.02
CrO_3	9.90	9.86
H_2O	1.78	1.66
$4PbO,CrO_3,H_2O$	100.00	99.54

d) $7PbO,2CrO_3$; $5PbO,2PbCrO_4$; $Pb_7Cr_2O_{13}$. — Die Verb. liegt wahrscheinlich im *Melanochroit* von Beresowsk (Ural) vor. Germs; Jaeger u. Germs (157). — Aus Schmelzen von 82.5 bis 68 Mol.-% PbO mit $PbCrO_4$. Unterkühlung unbedeutend. — Schm. bei 854° unter ziemlich schwacher Dissoziation. Bei 744° geht die darunter beständige α- in die polymorphe β-Form reversibel über unter ansehnlicher Wärmeentw. (Auch beim *Melanochroit* von Beresowsk Effekt bei 745°.) Beimischung von Pb_5CrO_8 ändert daran nichts. Bildet mit Pb_2CrO_5 ein Eutektikum bei 841° und 68 Mol.-% PbO, mit Pb_5CrO_8 keins. Germs; Jaeger u. Germs (155). Melanochroit zers. sich bei 830°, wobei Pb frei wird. Jaeger u. Germs (157).

e) $2PbO,CrO_3$; $PbO,PbCrO_4$; Pb_2CrO_5. — *Chromrot*; auch *Chromzinnober, Chromgranat, Chromrubin, Oesterreicherrot, Wienerrot, Viktoriarot, Derbyrot, amerikanisches Vermillon, Rouge de Perse.* Kerl u. Muspratt (*Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschw. **1888**, I, 1742); Kalkow bei F. Ullmann (*Enzyklopädie d. Techn. Chem.*, Berlin u. Wien **1916**, III, 533). — Vielleicht auch $Pb(OH)_2,PbCrO_4$. Siehe K. Jabłczyński (*Chem. Ind.* 31, (1908) 731). Die als Farben verwendeten Prodd. enthalten häufig auch etwas $PbSO_4$.

α) *Darstellung.* — 1. PbO oder $PbCO_3$ wird mit wss. K_2CrO_4 gekocht. Dulong (*Schw.* 5, (1812) 384). Oftmaliges Verreiben eines Gemenges von K_2CrO_4 und PbO (erhalten aus $PbCrO_4$ und wss. KOH) im Verhältnis $2PbO : K_2CrO_4$ zu einem sehr feinen Pulver und Ueberschichten mit wenig W., noch schneller bei Verwendung des w. Gemenges. Bei Ueberschuß von K_2CrO_4 bildet sich $PbCrO_4$. M. Rosenfeld (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 240). Aus $PbCO_3$ durch Schütteln mit verd. K_2CrO_4-Lsg. bei 18°. Die Lsg. kann auch Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ enthalten, z. B. bei 0.1 n.: 0.045 bis 0.06 n. $^1/_2Na_2CO_3$, 0.05 oder 0.075 n. NaHCO; bei 0.05 n.: 0.0225 bis 0.03 n. $^1/_2Na_2CO_3$, 0.0375 n. $NaHCO_3$. Gleichgew.-Konstante 1.95. F. Auerbach u. H. Pick (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 175, 177, 180, 183). Man verreibt Bleiweiß mit W. zu einem dicken Brei, kocht auf, setzt Alkalichromat und NaOH zu, kocht 1 bis 2 Stdn. gelinde und wäscht sehr gut aus. So im Großen. Nochmaliges Aufkochen mit etwas H_2SO_4 erhöht das Feuer des Farbstoffs (Avivieren). $PbSO_4$ wird durch Kochen mit Na_2CO_3 und etwas NaOH zunächst in Bleiweiß verwandelt. Th. Göbel (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 544). Im Großen auch aus Bleioxychlorid. Kalkow. — 2. Bleihydroxyd wird mit K_2CrO_4-Lsg. gekocht, Gentele [so im Großen, wobei das Hydroxyd aus Bleiweiß durch NaOH erhalten wird]; mit 0.05 n. K_2CrO_4 geschüttelt, bis die Alkalität der Lsg. bei weiterem Zusatz sinkt. Durch weniger K_2CrO_4 entsteht c). Strömholm (444). Man mischt sehr verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit einer viel KOH enthaltenden K_2CrO_4-Lsg. und läßt an der Luft stehen. Faraday (*Quart. J. Sc.* 19, (1826) 155). Die Kristalle sind diese Verb. Wöhler u. Liebig. — 3. Die Lsg. von PbO in NaOH wird mit K_2CrO_4-Lsg. gemischt und in einer Schale unter eine Glocke gestellt, unter der langsam CO_2 entw. wird. In dem Maße, wie sich NaOH mit CO_2 sättigt, scheidet sich die Verb. ab. Hayes (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 20, (1855) 409). — 4. Aus stark überschüssiger Bleilsg. durch Alkalichromat. Man tropft in eine Porzellanschale mit 40 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (10 ccm = 1.518 g $PbSO_4$) 10 ccm K_2CrO_4-Lsg. (in 1 l 50 g CrO_3)

ein, verteilt den hellgelben Nd. gleichförmig, dampft unter häufigem Rühren auf sd. Wasserbade zur Trockne (Entweichen von Essigsäure), zieht mit sd. W. aus, wäscht den Rückstand mit h. W. und trocknet bei 120°. Fällt man die Bleilsg. mit einem kleinen Ueberschuß von K_2CrO_4 (19 mit 20 ccm), setzt zu dem orangegelben kristallinischen Nd. (mit K_2CrO_4 verunreinigtes $PbCrO_4$) einen großen Ueberschuß von Bleilsg. und dampft ein, so muß man den Rückstand wiederholt mit W. aufnehmen und von neuem eindampfen, um den Nd. völlig in die Verb. überzuführen. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 228). — Aus der Lsg. des $PbSO_4$ in Ammoniumtartrat [S. 305] beim Zutropfen von K_2CrO_4-Lsg wohl zuerst. REICHARD. — 5. Aus den Schmelzen von $PbCrO_4$ mit 68 bis 15 [?] Mol.-% PbO. GERMS; JAEGER u. GERMS (156). — 6. Man schm. $PbCrO_4$ mit KNO_3 und wäscht aus. HAYES. Man trägt in schwach glühendes KNO_3 gepulvertes $PbCrO_4$ in kleinen Anteilen ein, bis das meiste KNO_3 zers. ist, wobei das Gemenge unter Aufbrausen schwarz wird, gießt einige Min. nach Entfernung der Flamme das noch fl. KNO_3 und K_2CrO_4 ab und wäscht den Rückstand im Tiegel schnell mit W. Bei längerem Stehen der Fl. über dem Pulver wird diese gelbrot. Bei zu starkem Glühen des KNO_3 wird die Verb. bräunlich. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* **21**, (1830) 580). Mit wenig $PbCrO_4$ verunreinigt. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 271). Neben $2PbO,CrO_3$ entstehen gelbe hexagonale Blättchen von $Pb(CrO_4)_2$, die dem Jodoform ähneln. ETARD bei L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 188; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 883; Fußnoten). Diese sind, namentlich bei kurzem Schm., orangefarbene Prismen von $2PbO,K_2Pb(CrO_4)_2$. Die drei Verbb. sind durch wiederholtes Abschlämmen auf Grund ihrer verschiedenen D. und Textur zu trennen. $2PbO,CrO_3$ ist leicht rein zu erhalten. KNO_3 kann durch $NaNO_3$ oder $LiNO_3$, vielleicht auch durch Erdalkalinitrate ersetzt werden. M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1035 [I]). — 7. Aus $PbCrO_4$ und W. S. a. unter a) [S. 618]. — 8. Pulvriges $PbCrO_4$ wird mit verd. KOH gekocht. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* **17**, (1821) 349). So auch im Großen unter Benutzung von KOH oder NaOH. HABICH (*Dingl.* **140**, (1856) 126); ANTHON; auch bei KERL (*Muspratt* I, 1740). Aus der h. Lsg. von $PbCrO_4$ in 2 n. KOH (1 ccm = 0.112 g). Auch aus k. Lsg. und aus der in NaOH. M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 230 [II]). — 9. Wiederholtes Schütteln von $PbCrO_4$ mit stets frischer 0.1 n. $^1/_2Na_2CO_3$-Lsg. bei 18°, schneller bei verdünnteren Lsgg. und bei höherer Temp. [S. a. bei $PbCrO_4$, S. 631.] AUERBACH u. PICK (169, 181). — 10. Man kocht pulvriges $PbCrO_4$ mit $PbCO_3$ und W., DULONG, oder mit $^2/_3$ T. PbO und W., BADAMS (*Ann. Phil.* **25**, (1825) 303; *Pogg.* **3**, (1825) 221), oder längere Zeit mit K_2CrO_4, das sich in $K_2Cr_2O_7$ verwandelt. BERZELIUS. — Trocknen an der Luft macht schon wasserfrei. Werden $PbCrO_4$ und PbO in Ggw. von W. miteinander vermischt, so vermehrt sich das Vol. der festen Körper beträchtlich, ohne Zweifel nach B. eines basischen Salzes. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 234 [I]; *J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1694).

β) *Eigenschaften.* — Karmesinrote kleine Kristalle, DULONG; nach (2) feurig rotes Pulver aus sehr kleinen Nadeln, STRÖMHOLM, rote kleine Kristalle, FARADAY; (3) pomeranzengelbe Nadeln, HAYES; (4) orangerot, GRÖGER; (6) rein zinnoberrotes Pulver aus feinen glänzenden Kristallen, auf nassem Wege mehr gelbrot, WÖHLER u. LIEBIG, die dem Melanochroit [S. 621] nahe stehen und vielleicht isomorph mit Lanarkit [S. 293] sind, ÉTARD; (8) orangegelbe prismatische Nadeln oder seidige Büschel, LACHAUD u. LEPIERRE (II); (10) scharlachrot. BADAMS. Handelsmarken vom dunkelsten Zinnoberrot bis zur matten Mennigfarbe infolge der verschiedenen Größe der mkr. Kristalle. Zerreiben vernichtet die Farbentiefe. KERL (*Muspratt* I, 1740). Pulver gelb getönt. FUSS (*J. prakt. Chem.* **18**, (1833) 230). In der Hitze schwarz. WÖHLER u. LIEBIG. Wird nicht polymorph umgewandelt. Schmp. 920°. JAEGER u. GERMS. — Unl. in Wasser. LACHAUD u. LEPIERRE (I, 1036). Löslichkeitsprod. bei 18° 6×10^{-35}. AUERBACH u. PICK (186). — 1 l 2 n. KOH löst bei 15° 10.1 g, 60° 13.5, 80° 21.9, 102° 32.1 g. LACHAUD u. LEPIERRE (II). Verd. Säuren verwandeln in $PbCrO_4$. LACHAUD u. LEPIERRE

(I). Verd. wss. $NaHCO_3$ führt beim Schütteln in $PbCO_3$ über, z. B. bei 18° ein Gemenge von 0.055 n. $NaHCO_3$ und 0.045 n. $^1/_2$ Na_2CO_3, auch Gemenge mit Na_2CrO_4, wobei aber das Gleichgew. früher erreicht wird als bei der umgekehrten Rk. [s. $PbCrO_4$, S. 631], z. B. bei 18° in 0.05 n. $NaHCO_3$ + 0.05 n. $^1/_2$ Na_2CrO_4 bei 35.5 % Na_2CrO_4 in der Lsg.; in 0.025 + 0.025 n. bei 38.4. AUERBACH u. PICK (175, 173, 178). $NaHCO_3$ löst bei 37° wenig Pb (0.1 n. Lsg., auch mit CO_2 gesättigt. 0.8 mg/l, mit 0.1 n. NaCl versetzt 1.1 mg). AUERBACH u. PICK (194). — Essigsäure löst die Hälfte des Bleis. BADAMS. — Eutektikum mit $PbCrO_4$ bei 820° und vielleicht 15 Mol.-% PbO (wegen O-Entw. nur annähernd bestimmbar). Wird durch PbO beständiger. GERMS; JAEGER u. GERMS.

		STRÖMHOLM. nach (2)	GRÖGER. (4)	GRÖGER. (6)	LACHAUD u. LEPIERRE. (8)		AUERBACH. u. PICK. (9)	BADAMS. (10)
PbO	81.68	81.56	81.55	81.08	82.01	81.85	82.08	80.98
CrO_3	18.32	17.88	18.20	18.85	17.95	18.02	18.67	19.02
$2PbO,CrO_3$	100.00	99.44	99.75	99.93	99.96	99.87	100.75	100.00

Gef. nach (4) PbO : CrO_3 = 2.008 : 1; die obigen Zahlen nach (6) gewichtsanalytisch, außerdem durch Cl-Dest. 18.92 CrO_3, jodometrisch 19.06, 19.00, 19.00. GRÖGER. — LACHAUD u. LEPIERRE ber. 81.59 % PbO, 18.41 CrO_3. – Nach (9) bei 18° mit 0.1 n. Na_2CO_3. AUERBACH u. PICK (169). — Ein Chromrot des Handels hatte 78.74 PbO, 19.63 CrO_3, 1.63 H_2O [also eine Zus. zwischen e) und f)]. RHEINGRUBER bei KERL (*Muspratt* I, 1742).

f) $3PbO,2CrO_3$; $PbO,2PbCrO_4$; $Pb_3Cr_2O_9$. — Natürlich als *Melanochroit, Phönikochroit, Phönicit.* — Diese Formel nach DAWSON (*Miner. Mag.* 6, (1885) 18). Andere s. unter d) [S. 619].

1. Durch allmähliches Diffundieren sehr verd. Lsgg. von K_2CrO_4 und $Pb(NO_3)_2$ in reines W. in Kristallen nach und nach neben und auf $PbCrO_4$. [Näheres S. 624.] A. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 121 [I]; 89, (1854) 38 [II]). Durch lange Einw. von K_2CrO_4-Lsg. auf Kreide, die vorher mit konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. gekocht ist. BECQUERELL (*Compt. rend.* 63, (1866) 6 [I]). — 2. Aus Kaliumplumbit- und $K_2Cr_2O_7$-Lsg., die durch eine Collodium- oder Papierscheidewand getrennt sind, durch elektrokapillare Wrkg. BECQUEREL (*Compt. rend.* 79, (1874) 82). — 3. Auf Bleiglanzkristallen in $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in 6 Monaten. Natürlich auf Bleiglanz als amorpher pulvriger Ueberzug. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 87, (1878) 656). — 4. Aus konz. $CrCl_3$-Lsg. und Kaolin durch ein Pt-Pb-Paar in mehreren Jahren. BECQUEREL (I). — 5. Bildet sich aus trocknen Schmelzen von PbO und $PbCrO_4$ nicht. GERMS; JAEGER u. GERMS (157). [S. aber unter $Pb_7Cr_2O_{13}$, S. 619.] — 6. Wahrscheinlich durch Schm. von K_2CrO_4 mit $PbCl_2$ bei sehr starker Hitze. [S. Darst. (14) von $PbCrO_4$, S. 625.] MANROSS (*Ann.* 82, (1852) 359). — 7. Man trägt 10 bis 20 g amorphes $PbCrO_4$ in 200 g NaCl, die im Perrot-Ofen geschm. sind, ein, hält den Tiegel 2 Stdn. auf helle Rotglut und trennt die roten Kristalle der Verb. am Boden von den orangegelben der Verb. $Pb_4Cr_5O_{16}$ [S. 633]. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 232). — 8. Aus der Lsg. von $PbCrO_4$ in konz. KOH in einigen Monaten an der Luft, bei stark überschüssigem KOH allein, sonst mit krist. $PbCrO_4$, von dem es durch Auslesen zu trennen ist. C. LUEDEKING (*Compt. rend.* 114, (1892) 544).

Melanochroit in kochenille- bis hyazinthroten rhombischen Säulen oder fächerartig angeordneten oder zellig durcheinander gewachsenen Tafeln oder derb; von ziegelrotem Pulver; diamant- bis schwach fettglänzend, an den Kanten durchscheinend; D. 5.75; Härte 3 bis 3.5. Knistert schwach beim Erhitzen und färbt sich dabei vorübergehend dunkler. Schm. auf der Kohle zu einer dunklen, nach dem Erkalten kristallinischen Masse. HERRMANN (*Pogg.* 28, (1833) 162).

Nach (1) dunkelkochenillerote, im durchfallenden Lichte prächtig dunkelrote (fast wie $K_3Fe(CN)_6$), bei auffallendem glas- bis diamant-

glänzende rhombische Tafeln mit fast rechten Winkeln, meist lattenartig; stengelig zusammengewachsen, oft in drusen- oder netzförmigen Gruppen, DREVERMANN (II, 38); orangerote Nadeln. BECQUEREL. Nach (2) orangegelbe doppelbrechende Nädelchen. BECQUEREL. Nach (3) grüngelber oder rötlicher (je nach Konz. der $K_2Cr_2O_7$-Lsg.) Ueberzug. MEUNIER. Nach (6) tief rubinrote glänzende hexagonale Prismen. MANROSS. Nach (7) rote rhombische Kristalle; D. 5.81. LACHAUD u. LEPIERRE. — L. in KOH ohne Aenderung der Farbe, schwerer als $PbCrO_4$. Stark verd. HNO_3 führt unter Beibehaltung der Form in Chromgelb über. DREVERMANN (II, 38). — Ueber die Verw. zu Glasuren s. A. BERGE, E. BÜTTNER, A. HEUBACH (*Sprechsaal* **44**, (1911) 581, 669; **46**, (1913) 597).

		HERMANN. Melanochroit	LACHAUD u. LEPIERRE. (7)			LUEDEKING. (8)
PbO	76.98	76.69	77.20	77.25	Pb	71.4
CrO_3	23.02	23.31	22.55	22.90	CrO_4	28.4
$3PbO,2CrO_3$	100.00	100.00	99.75	100.15		99.8

Nach (8) neben $PbCrO_4$ entstanden. LUEDEKING.

g) *Gemenge von Pb_2CrO_5 und $PbCrO_4$.* — *Chromorange* der Technik. — Aus $PbCrO_4$ oder $Pb_2(SO_4)(CrO_4)$ durch NaOH. — Aus basischem Bleisalz [Bleiweiß] durch Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ und K_2CrO_4. KALKOW. — Auch aus Bleioxychlorid oder basischem Bleiacetat. K. O. WEBER (*Dingl.* **279**, 210; *C.-B.* **1891**, I, 1021); TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 544). Aus sehr konz. Lsg. von stark basischem Bleiacetat bei 50° durch K_2CrO_4. GÖBEL.

C[I,c]. *Normales Blei(2)-chromat.* $PbCrO_4$. a) *Kristalloid.* — *Chromgelb.* — Natürlich als *Rotbleierz* oder *Krokoit.* — Es sind wohl verschiedene Abarten des Chromgelbs anzunehmen, da die Ndd. bei der Darst. sich nach Farbe und Korngröße unterscheiden, und da das aus $2PbO,CrO_3$ entstehende etwas weniger beständig und etwas löslicher ist als das gefällte. AUERBACH u. PICK (173). — Die hellen Chromgelbe schrumpfen und dunkeln beim Auswaschen nach (*Umschlagen* der Farbe), wenn nicht besondere Maßnahmen [s. Darst. 1.] getroffen werden.

α) *Darstellung.* — 1. Fällen von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$. BERZELIUS. Der Nd. aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch K_2CrO_4 ist in der Kälte blasser als in der Wärme, weil ersterer W. enthält. ANTHON (*Repert.* **76**, (1836) 129). Die geringste Menge Alkali und höhere als gewöhnliche Temp. machen die Farbe des Nd. dunkler und schmutziger. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **70**, (1809) 90). Ueberschuß von Pb in den Fällungsfll. scheint dem Umschlagen [s. dazu DULLO (*D. Ill. Gew.-Ztg.* **30**, 1865) 272)] der Farbe des Chromgelbs entgegenzuwirken. WEBER (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 671; **10**, (1891) 710). [S. a. die Literatur bei E. E. FREE (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 120); ferner S. 164 unter VI, A, c), S. 165 u. 166 unter d), S. 168 unter VI, B, b), 11.] Völlig neutral und rein: Man fällt ziemlich verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit etwa 5%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in schwachen Ueberschuß, filtriert und wäscht an der Pumpe mit wenig k. W., trocknet auf porösem Porzellan und dann bei 100°. Wärmeentw. 10.58 WE., daraus Bildungswärme $[Pb,Cr_2O_3,O]$ 15.23. H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 141, 150). In der Technik nimmt man auf 1 Mol. K_2CrO_4 1 Mol. Bleisalz, auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ 2 Mol. und arbeitet in verd. Lsgg. Der von l. Salzen frei gewaschene und abgetropfte Nd. wird in mäßiger Wärme getrocknet. KERL (*Muspratt* I, 1736). Der Farbton wird umso reiner und feuriger, je größer die Verd., je niedriger die Temp., je heftiger das Rühren und je schneller das Auswaschen. TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 543). [S. a. GENTELE, *Lehrb. d. Farbenfabr.* II; ZERR u. RÜBENCAMP (*Handb. d. Farbenfabr.*).] Es wird, damit die Farbe beständig wird [vgl. unter β)], gleichzeitig etwas $PbSO_4$ gefällt, indem man H_2SO_4 [oder K_2SO_4, J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 1146 [II])] zum $K_2Cr_2O_7$ fügt. GENTELE (*Lehrb.* **1860**, 188); FRAUDEL (*Dingl.* **214**, (1874) 499). Dabei ist ein Ueberschuß von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zweckmäßig, damit nicht zurück bleibendes K_2CrO_4 das $PbSO_4$ ebenfalls in $PbCrO_4$ verwandeln kann. [Vgl. Darst. (12).] MILBAUER u. KOHN (I, 430). Man nimmt 5% Ueberschuß an $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in starker Verd. bei höchstens 15° oder auch Bleiessig, fällt mit Alkalichromat und etwas (bei Bleiessig mehr) H_2SO_4 und wäscht schnell

durch mehrmaliges Dekantieren. Der kein $PbSO_4$ enthaltende Nd. ist feurig, aber nicht rein schwefelgelb, sondern orange getönt. TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 543). Der Nd. ist immer reicher an Cr^{VI} als die ursprüngliche Lsg. Seine Zus. ist, bei sonst gleichen Verhältnissen, unabhängig von der Menge des Fällungsmittels, abhängig von dem Verhältnis der Ionen CrO_4'' (Cr_2O_7'') : SO_4'' in der Lsg. Dieses Verhältnis ist infolge gegenseitiger Beeinflussung der dissoziierten Bestandteile bei verschiedenen Salzen verschieden. Das $PbSO_4$ wird nach der Fällung schnell gel., sodaß bei Darst. heller Farben der Nd. möglichst schnell von der Fl. getrennt werden muß. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). Die $Pb(C_2H_3O_2)_2$- und Chromatlsgg. werden versprüht. F. G. KIDD u. WILKINSON, HEYWORD u. CLARK LTD. (*Engl. P.* 134313, 30. 10. 1918). Aus Bleisalzlsgg. durch $CaCrO_4$. J. MASSIGNON u. E. WATEL (*Engl. P.* 2224, 6. 2. 1891). — 2. Man tropft zu der Mischung oder Lsg. von 20 g $Pb(NO_3)_2$ in 500 ccm W. mit 500 ccm konz. HNO_3 auf dem Wasserbade die Lsg. von 8 g $K_2Cr_2O_7$ in 2 l W., anfangs ziemlich schnell, nach Verbrauch von etwa 1 l 5 bis 6 Tropfen in 1 Min. und läßt 8 Tage stehen. Ausbeute 11 g Kristalle. A. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1444; *Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 130). Quantitativ: Man setzt zu der sd. Lsg. von 0.5 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 ccm W. und 2 ccm verd. HNO_3 sd. 10%ige $K_2Cr_2O_7$-Lsg., fügt unter Rühren 15 ccm verd. NH_3 (1 : 3) zu, erwärmt 15 bis 20 Min. auf dem Wasserbad, wäscht drei- bis viermal mit schwach amkal. und dann reinem Wasser. P. JANNASCH (*Ber.* **26**, (1893) 500). Heißes Fällen eines Gemisches von 100 ccm 10%ig. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und 30 ccm konz. HNO_3 mit 100 ccm 4%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. Der hellgelbe Nd. wird bald dunkler, setzt sich leicht ab und läßt sich gut filtrieren und waschen. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **45**, (1913) 167). — 3. Aus $Pb(NO_3)_2$ und CrO_3. Waschen mit W., A. und Ae.; Trocknen im Vakuumexsikkator. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* **26**, (1914); *Z. physik. Chem.* **91**, (1916) 415 [I]). Aus $Pb(C_2H_3O)_2$ und CrO_3 in sd. salpetersaurer Lsg. Mit etwas $PbCr_2O_7$ gemengt. Bei längerem Erhitzen entsteht $PbCr_2O_7$ [S. 633]. O. MAYER (*Ber.* **36**, (1903) 1743). Aus $PbSiFl_6$ oder $Pb(BFl_4)_2$ durch CrO_3. [S. S. 168 unter VI, B, c), 1.]

4. Man läßt in n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (10 ccm = 1.5158 g $PbSO_4$) unter Umschwenken das gleiche Vol. äq.-n. K_2CrO_4-Lsg. (in 1 l 50 g CrO_3) tropfen, läßt den hellgelben amorphen Nd. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, erhitzt das durch K verunreinigte basische Salz (nach andauerndem Waschen mit A. und Trocknen bei 120° mit 2.87 % K_2O, 66.10 PbO, 29.87 CrO_3, 0.84 H_2O; $K_2O : PbO : CrO_3 = 0.102 : 0.992 : 1$ oder, nach Abzug von K_2CrO_4, $PbO : CrO_3 = 1.104 : 1$) mit der Mutterlauge, wäscht mit sd. W. und trocknet bei 120°. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 227, 230 [I]). — 5. Der aus 11 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch 10 ccm K_2CrO_4 gefällte hellgelbe Nd. wird andauernd gewaschen, wodurch er orangegelb und kristallinisch wird, und bei 120° getrocknet. Beim Waschen gibt K_2CrO_4 an das basische Bleichromat CrO_3 ab und geht in KOH über. GRÖGER (I, 231). — 6. Man verwendet 19 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 20 ccm K_2CrO_4, wobei der hellgelbe amorphe Nd. bald orangegelb, kristallinisch und viel voluminöser wird, und verfährt mit diesem durch K_2CrO_4 verunreinigten $PbCrO_4$ (gef. 1.44 % K_2O, 66.99 PbO, 31.50 CrO_3; $K_2O : PbO : CrO_3 = 0.049 : 0.953 : 1$ oder, nach Abzug von K_2CrO_4, $PbO : CrO_3 = 1.002 : 1$) wie nach (4). GRÖGER (I, 227, 230). — 7. Man tropft in 10 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 11 ccm Na_2CrO_4 (in 1 l 50 g CrO_3), läßt den hellgelben Nd. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, wodurch er orangegelb, kristallinisch wird, wäscht mit wenig k. W. und trocknet bei 120°. Bei dem umgekehrten Verhältnis der Lsgg. bleibt der Nd. amorph und ist schwach basisch (gef. nach dem Waschen mit A. und Trocknen bei 120° 69.31 % PbO, 29.55 CrO_3, 0.92 H_2O; $PbO : CrO_3 = 1.052 : 1$; ein andermal nach dem Waschen mit W. 69.88 PbO, 20.92 CrO_3; $PbO : CrO_3 = 1.047 : 1$). Die Ndd. enthalten kein Na. GRÖGER (I, 230, 232). — 8. Ebenso aus 10 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 11 ccm $(NH_4)_2CrO_4$. Aus 11 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 10 ccm $(NH_4)_2CrO_4$ ein schwach basisches Chromat (gef. nach

Waschen mit A. und Trocknen bei 120° 0.61 % $(NH_4)_2O$, 69.36 PbO, 29.83 CrO_3; $(NH_4)_2O : PbO : CrO_3 = 0.039 : 1.042 : 1$, oder, nach Abzug von $(NH_4)_2CrO_4$, $PbO : CrO_3 = 1.083 : 1$; ein andermal nach dem Waschen mit W. 69.62 PbO, 29.11 CrO_3; $PbO : CrO_3 = 1.072 : 1$). GRÖGER (I, 231, 232). — 9. Man läßt neutrale $Pb(NO_3)_2$-Lsg. in überschüssige $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (nicht umgekehrt) fließen. P. BRETEAU u. P. FLEURY (*J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1914) 265). — 10. Man fällt klare $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit einem großen Ueberschuß von $K_2Cr_2O_7$, wäscht und trocknet bei 120°. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 270 [II]). Man schüttelt das $PbCr_2O_7$ ergebende Gemisch weiter mit W., preßt die feste Phase zwischen Tonplatten und trocknet. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 234; *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1694). — 11. Durch allmähliches Diffundieren sehr verd. Lsgg. von K_2CrO_4 und $Pb(NO_3)_2$ in reines W. Man füllt zwei gleich große hohe Glaszylinder, deren einer am Boden gepulvertes $Pb(NO_3)_2$, deren anderer K_2CrO_4 enthält, vorsichtig mit W., stellt die Zylinder nebeneinander in ein großes Becherglas, überdeckt sie in diesem reichlich mit W. und läßt stehen. (Ist das W. lufthaltig, so bildet sich im Becherglas ein Nd. von Chromgelb.) Ist nach einigen Monaten $Pb(NO_3)_2$ im Becherglas im Ueberschuß vorhanden, so entsteht am äußersten Ende des Randes des K_2CrO_4-Zylinders ein hell zitronengelber amorpher Absatz, der sich allmählich dendritenförmig nach der Mündung hin verbreitet und dabei dunkler wird. Auf ihm erscheinen nach und nach purpurrote Punkte, wachsen zu Warzen, diese zu einem Ring, der allmählich an der inneren Zylinderwand hinabrückt. Der übrige Teil des Zylinders bedeckt sich mit einem rötlichen Anflug, der nach einigen Tagen unter der Lupe aus morgenroten Kristallen der Verb. besteht, die ziemlich schnell, namentlich auf einem etwa 4 cm breiten Streifen unterhalb des Ringes wachsen und teilweise zu Boden fallen. Auf dem Ringe und bei seinem Hinabrücken auch neben und auf den Kristallen der Verb. entstehen nach und nach dunkelcochenillerote Tafeln von $3PbO,2CrO_3$ [S. 621]. Diese sitzen nach einiger Zeit in einer Zone an der Mündung des Zylinders, deren Fl. neutral reagiert, allein auf, weiter nach unten neben $PbCrO_4$. In der untersten Zone, deren Fl. alkal. reagiert, findet sich nur Rotbleierz. Ist K_2CrO_4 mit K_2CO_3 verunreinigt, so setzen sich allmählich an der inneren Wand des Becherglases und den äußern der beiden Zylinder weiße bis durchscheinende Kristalle von $PbCO_3$ ab, auf der Fl. im Becherglase als Pulver; nach und nach auch Dendriten auf dem Rande des K_2CrO_4-Zylinders und fächerförmig gruppierte Kristalle in seinem Innern. Bei einem Gehalt des K_2CrO_4 an K_2SO_4 entstehen neben $PbCO_3$ noch Tafeln (meist in Drusen) von $PbSO_4$. Einige Monate nach dem Auftreten dieser verschiedenen Kristalle bilden sich im Innern des K_2CrO_4-Zylinders kleine stark schillernde Schuppen, die vielleicht $PbCO_3,PbCrO_4$ [S. 637] sind. A. DREVERMANN (*Ann.* 89, (1854) 36). Vgl. a. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 121); VOHL (*Ann.* 88, (1853) 114). Das Verf. ist langwierig und etwas unsicher: Neben den Kristallen der Verb. entsteht viel amorphe M. und krist. $3PbO,2CrO_3$. [S. dieses, S. 621.] L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minéer* 10, (1887) 188; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 883). Gießt man auf 1 %ig. Agar-Agar, das 0.1 % $Pb(C_2H_3O_2)_2$ enthält, wenig 0.5 %ige $K_2Cr_2O_7$-Lsg., so bildet sich nach Diffusion ein sehr feines Schichtensystem; nach dessen Eintrocknen durch eine weitere Menge Lsg. ein zweites, viel breiteres, in dessen Zwischenräumen das erste deutlich sichtbar bleibt. E. HATSCHEK (*Koll. Z.* 14, (1914) 115).

12. Aus gefälltem, noch feuchtem $PbSO_4$ (oder $PbCl_2$) und K_2CrO_4-Lsg. [25 T. $K_2Cr_2O_7$ auf 100 $PbSO_4$, 27 auf 100 $PbCl_2$, ANTHON] bei gewöhnlicher Temp. Wohlfeiler als nach (1). LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, (1831) 258); RIOT u. DECLISSE (*Dingl.* 128, (1853) 195). Aus gefälltem $PbSO_4$ und l. Cr-Verbb. B. LEGG (*Franz. P.* 429 895 (1911); *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 67). Das $PbSO_4$ muß sehr rein sein. Man nimmt z. B. 100 T. $PbSO_4$, 24 $K_2Cr_2O_7$, 8.75 Na_2CO_3, 1 NH_3 (24%ig.), 5 Essigsäure. K. O. WEBER (*Dingl.* 279, (1891) 210). Man verwendet Na_2CrO_4 oder $(NH_4)_2CrO_4$. Heller gelbe Farbstoffe, die etwa nach $PbSO_4,PbCrO_4$ und $2PbSO_4,PbCrO_4$ zusammengesetzt sind, bei Anw. kleinerer Mengen Alkalichromat. H. HETHERINGTON u. W. A. ALLSEBROOK (*Engl. P.* 182 693, 13. 7. 1921). Die Rk. $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons PbCrO_4 + K_2SO_4$ verläuft von links nach rechts fast vollständig und ziemlich schnell, von rechts nach links sehr langsam. Die Rk.-Geschwindigkeit wächst mit der Temp. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* 26, (1914); *Z. physik. Chem.* 91, (1916) 420). — 13. Aus Bleiweiß und K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$. KUHLMANN (*Ann.* 41, (1842) 228); KUHLMANN u. WINTERFELD (*Dingl.* 86, (1842) 438). In der Technik wird ge-

wöhnlich $PbSO_4$ mit gefällt [vgl. S. 622]. Man nimmt z. B. 100 T. Bleiweiß, $12HNO_3$, $13K_2Cr_2O_7$, 10 $Al_2(SO_4)_3$. Weber. Aus $PbCO_3$ und wss. K_2CrO_4 bei 25°, 40° und 100°, auch durch dreitägiges Erhitzen von 9.721 g K_2CrO_4 in 90.21 ccm Lsg. mit 3.9363 g $PbCO_3$ auf 100° am Rückflußkühler. Amorph. Golblum u. Stoffella (151, 183). Die Verb. muß sich theoretisch bilden unter Entw. von 4.98 cal., weil das Paar beständiger ist als $PbCO_3 + K_2CrO_4$. Das bei 0° bis 80° gebildete und gewaschene $PbCrO_4$ enthält immer eine gewisse Menge $PbCO_3$. Golblum u. Stoffella (151). Die Unters. des Systems ergibt: Löslichkeit von K_2CrO_4 in Ggw. von $PbCrO_4$ bei 25° 39.6%, bei 40° 41.09; von $[K_2CO_3 + PbCO_3]$ bei 25° 49.576 K_2CO_3 und 0.741 $PbCO_3$, bei 40° 50.429 und 8.8123; von $[K_2CrO_4 + PbCrO_4 + K_2CO_3]$ bei 25° 47.005 K_2CO_3, 0.9448 K_2CrO_4 und 0.3272 $PbCO_3$, bei 40° 47.48, 1.118 und 0.5426; von $[PbCO_3 + PbCrO_4 + K_2CO_3]$ bei 25° 47.6851 K_2CO_3, 0.567 K_2CrO_4 und 0.6079 $PbCO_3$, bei 40° 47.76, 0.9124 und 0.6413. Die Gleichgew.-Konstante $K = C_{K_2CO_3}/C_{K_2CrO_4}$ wächst bei Ggw. von $PbCO_3$ und $PbCrO_4$ mit der Konz. von K_2CO_3 und K_2CrO_4 und vermindert sich mit der Temp. Sie ist bei Sättigung an $PbCrO_4$, $PbCO_3$ und K_2CO_3 118.23 für 25°, 73.58 für 40°. Die Rk. $PbCO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow$ verläuft normal, $PbCrO_4 + K_2CO_3 \rightarrow$ unter B. der Zwischenverb. $2PbCO_3,3PbO,2CrO_3$ [s. diese, S. 637]. Die Geschwindigkeit der erstern ist durch eine Hyperbel, die der letzteren durch eine sinusoide Kurve darstellbar. Golblum u. Stoffella (154; *C.-B.* **1910**, II, 788). — 14. Durch Schmelzen von $PbCl_2$ mit K_2CrO_4 in Kristallen, die durch Kochen mit W. von $PbCl_2$ getrennt werden. Man bringt den Tiegel mit der Mischung in den Ofen, der nach starkem Erhitzen sich auf schwache Rotglut abgekühlt hat, und verschließt ihn möglichst dicht. Manross (*Ann.* 82, (1852) 348). Die Ausbeute ist meist sehr klein, weil fast sämtliches K_2CrO_4 in $PbCl_2,PbCrO_4$ übergeht. Bessere, aber nicht völlig befriedigende Ergebnisse liefert überschüssiges $K_2Cr_2O_7$. Bourgeois. — 15. Aus Bleihydroxyd und Na_2CrO_4 oder $Na_2Cr_2O_7$ bei Ggw. von den Farbton beeinflussenden Verbb. (Na_2SO_4, Essigsäure). B. Redlich (*D. R.-P.* 117148, 21. 9. 1899; *C.-B.* **1901**, I, 288). — 16. Rösten von Cr_2O_3 oder Chromeisenstein mit PbO. D. G. Fitz-Gerald u. R. C. Molloy (*Engl. P.* 2102, 13. 6. 1873). — 17. Man erwärmt die Lsg. oder Aufschwemmung von Cr_2O_3 in KOH gelinde mit PbO_2 und fällt das Filtrat mit Essigsäure. Chancel (*Compt. rend.* **43**, (1856) 927). — 18. Beim Erhitzen von Cr_2O_7 mit $Pb(NO_3)_2$ im Porzellantiegel tritt bald eine bedeutende Rk. ein. Nachdem die Gas-Entw. aufgehört, schmilzt die M. bei stärkerm Erhitzen und erstarrt beim Erkalten strahlig-kristallinisch, dunkelrotbraun. Vohl (*Ann.* 106, (1858) 127). — 19. Aus $PbCO_3$ und $Cr(OH)_3$ in O bei einstündigem Erhitzen auf 460° unter 12 Atm. sehr leicht quantitativ. J. Milbauer (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 587). — 20. Aus $2PbO,CrO_3$ und verd. wss. $NaHCO_3 + Na_2CrO_4$. [Näheres S. 621.] Auerbach u. Pick (173). — 21. Aus $K_2Pb(CrO_4)_2$ durch Wasser. M. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 192).

22. Pb wird bei 60° bis 140° mit CrO_3-Lsg. und HNO_3 behandelt. K. Toabe (*Am. P.* 1225374 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 647). — 23. Man elektrolysiert 0.1%ige CrO_3-Lsg. (frei von H_2SO_4) bei 15° bis 20° mit Diaphragma zwischen Pb-Elektroden (Anode Halbzylinder, Kathode Blech) und hält die Konz. des Elektrolyten durch Zutropfen frischer Lsg. ungefähr aufrecht. Das $PbCrO_4$ rollt als gelbe Wolke von der Anode ab. Ausbeute fast quantitativ. Bei 1%ig. CrO_3-Lsg. bedeckt das $PbCrO_4$ als feste Schicht die Anode und hemmt bald den Stromdurchgang. Bei mehreren Proc. CrO_3 entstehen $Pb(CrO_4)_2$ und $PbCr_2O_7$ [s. diese]. K. Elbs u. R. Nübling (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 780). — 24. Elektrolyse 0.06%ig. K_2CrO_4-Lsg. zwischen Pb-Elektroden (an einzelnen Stellen fein durchlöchert) unter Zutropfen von CrO_3-Lsg. und mäßig starkem Rühren durch Luft mit 0.06 Amp./qdm. Das auf der Anode sich bildende $PbCrO_4$ fällt ab. Nach 4 Stdn. 2 Volt statt 1.4, etwas fest haftendes $PbCrO_4$ und aus ihm vereinzelt PbO_2 auf der Anode. Stromausbeute 63%. Sie wird kleiner bei höherer Stromdichte auch in verdünnteren Lsgg., wachsend kleiner mit der Konz. Bessere Ergebnisse, wenn durch indifferente [Lösungs-]Salze im Elektrolyten [s. Darst. 25.] die $[CrO_4]''$-Ionen von den Pb¨-

Ionen fortgefangen werden, ehe sie zur Elektrode gelangen, der Nd. sich also nicht in deren unmittelbaren Nähe bildet. Etwa entstehendes PbO_2 muß durch den Elektrolyten sofort zerstört werden. M. LE BLANC u. E. BINDSCHEDLER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 260). — 25. Elektrolyse einer 1.5%ig. (0.3 bis 3%ig.) Lsg. von $NaClO_3$ (80 T.) und Na_2CrO_4 (20 T.) zwischen Pb-Elektroden unter Zuführung von W. und CrO_3 bei neutraler Rk. mit 0.5 Amp./qdm. und 1.8 Volt Spannung (bei 1.5 cm Elektrodenentfernung). C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707, 4. 12. 1894). [Auch bei W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 3, (1897) 484).] Das $PbCrO_4$ rollt von der Anode ab. Diese bleibt blank. Das Chromgelb wird nach 2- bis 3maligem Dekantieren möglichst schnell ausgewaschen, abgesaugt und bei 180° bis 150° getrocknet. LE BLANC u. BINDSCHEDLER (256, 257). Schon bei verhältnismäßig niedriger Chromatkonz. steigt das Potential von dem des reinen Pb (0.2 Volt) an, bis es zuletzt das des PbO_2 erreicht. Dieses bildet sich dann, zunächst noch gleichzeitig mit dem Lösen von Pb, später ausschließlich. G. JUST (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 548). Die Stromausbeute ist nahezu 100% (und das Prod. fein pulvrig) bei 1½% Gesamtkonz. und $NaClO_3 : K_2CrO_4 = 80 : 20$% und 70 : 30 (dagegen bei 50 : 50 nahezu Null) sowie bei 3 bis 12% Gesamtkonz., wenn der Gehalt an $NaClO_3$ vermehrt wird (von 80% bei 3% auf 90% bei 6 und 12%). LE BLANC u. BINDSCHEDLER (256, 258). Das $NaClO_3$ kann durch $NaClO_4$, $NaNO_3$, $NaC_2H_3O_2$ ersetzt werden. C. LUCKOW (*Engl. P.* 14801, 6. 8. 1895). Acetat ist eher günstiger als Chlorat, Butyrat ungünstiger. LE BLANC u. BINDSCHEDLER (259). Man elektrol. wie bei Bleiweiß [S. 450] 1½%ig. Lsg. von 95% $NaClO_3$ und 5% $Na_2Cr_2O_7$, führt während der Elektrolyse wss. $Na_2Cr_2O_7$ zu, zieht NaOH ab und ersetzt $NaClO_3$. HUICK.

β) *Physikalische Eigenschaften.* β¹) *Struktur und Aussehen.* — Trimorph: Beständig unter 707° die monokline α-Form, bei 707° bis 783° β, darüber γ. Umsetzung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ unter äußerst geringer Wärmeentw., ausgeprägter in den Gemischen mit PbO oder $PbMoO_4$, durch Pb_2CrO_5 um 6° erniedrigt; bei 783° mit stärkerer Wärmeentw., durch Pb_2CrO_5 um 2° höher, mit größerer Verzögerung als bei der ersten Umwandlung. Krokoit von Dundas und Beresowsk zeigte nur eine Umwandlung bei 792°. GERMS; JAEGER u. GERMS (156). Kann außer monoklin sehr wahrscheinlich auch rhombisch krist. K. HAUSHOFER (*Mkr. Rkk., Braunschw.* 1885, 29); W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 306). Trimorphismus ist unwahrscheinlich. Natürliches monoklin, sonst höchst wahrscheinlich noch rhombisch, isomorph mit $PbSO_4$, dagegen nicht mit $PbMoO_4$. P. GROTH (*Z. Kryst.* 7, (1883) 592). — Das natürliche bildet hyacinth- bis morgenrote (Strich pomeranzengelb) durchsichtige, stark lichtbrechende monokline Kristalle, prismatisch nach m{110}, mit o{111} und l{401} als vorwaltenden Endflächen. a : b : c = 0.9603 : 1 : 0.9159; β = 102° 27′. D. 5.9 bis 6; Härte 2.5 bis 3. Siehe DAUBER (*Ber. Wien. Akad.* 32, (1858) 19; *Pogg.* 106, (1859) 150); HESSENBERG (*Abh. Senckenb. naturf. Ges.* 3, 281). Optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene. Eine Mittellinie fast genau parallel der senkrechten Achse. Brechungsexponenten für Rot 2.203 und 2.667, Grün 2.437 und 2.933, C. BAERWALD (*Z. Kryst.* 7, (1883) 171); mittlerer für Gelb 2.42. DES CLOIZEAUX (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 103). Künstlich aus dem Schmelzfluß nach (14) ebenfalls morgenrote Kristalle, D. 6.118. MANROSS. Tiefgelbe (kleine) bis rötlichgelbe bis 1.2 mm lange und bis 0.4 mm dicke stark glänzende durchsichtige monoklin prismatische Kriställchen mit guten Reflexen, D.¹⁵ 6.123; m{110} mit a{100} und b{010}, am Ende q{011}, ω{11̄1}, c{001}, ϱ{10̄1}, k{021}, ξ{112}, selten t{012} und o{111}. Die gemessenen Winkel stimmen sehr gut mit denen der natürlichen Kristalle: (110) : (1̄10) = 86° 19′; (100) : (001) = 77° 33′; (011) : (0̄11) = 83° 34′; (1̄01) : (001) = 49° 32′; (11̄1) : (110) = 40° 39′; (111) : (001) = 46° 58′. Deutlich spaltbar nach m. Starke positive Doppelbrechung. Achsenebene {010}. 1. Mittellinie um 5½° gegen die c-Achse im stumpfen Winkel β geneigt. 2V = 54°; β = 2.42 Na. $\varrho > v$ schwach. DE SCHULTEN (133). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 392). Nach (11) morgenrote, zu Büscheln vereinigte monokline Nadeln und Spieße, gepulvert pomeranzengelb, also deutlich verschieden von Chromgelb. DREVERMANN (37). — Sonst aus Lsgg. amorph. [S. aber unten.] D. des ge-

fällten (amorphen) 5.44. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). Das amorphe geht in Kristalle durch 3 bis 4 Min. langes Kochen von 5 g amorphem mit der Lsg. von 20 g CrO_3 in 70 g W. über. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 231). Einfach, leicht und sicher: Man kocht gefälltes $PbCrO_4$ mit verd. HNO_3 (1:5 bis 6 Vol. W.), dekantiert oder filtriert h. über Glaswolle, läßt langsam erkalten, wäscht mit W. und trocknet. Noch bessere Kristalle im geschlossenen Rohr bei 150° ohne Chromatüberschuß bei langsamem Erkalten. Dunkel orangefarbene oder hyacinthrote, stark glänzende, durchsichtige monokline Prismen von mehreren mm. Pulver chromgelb. Vollständig wie die natürliche Verb. [Kristallographische Einzelheiten im Original.] D. 6.29. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 188; *Compt. rend.* **104**, (1887) 130; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 544, 883). Durch monatelanges Stehen einer Lsg. von $PbCrO_4$ in KOH an der Luft in flacher Schale (bei nicht überschüssigem $PbCrO_4$ zuweilen im Gemenge mit $3PbO,2CrO_3$, von dem es durch Auslesen zu trennen ist) in hyacinthroten diamantglänzenden luftbeständigen schiefen rhombischen Prismen. C. LUEDEKING (*Compt. rend.* **114**, (1892) 544). Aus alkal. Lsgg. durch CO_2 der Luft kleine, dem Krokoit gleichende Kristallgruppen. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 327; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 503).

Die Ndd. (die aus $Pb(NO_3)_2$ und K_2CrO_4 unter den gleichen Bedingungen verschieden, weniger bei 90° als bei 20°, fallen) flocken sich erst aus kolloider Lsg. aus und sind wahrscheinlich immer kristallinisch, u. Mk. in den meisten Fällen eine M. verflochtener nadelähnlicher Prismen, die in kurze prismatische Stücke zerbrochen sind. Die kleinern Stücke zeigen starke Brown'sche Bewegung. Die Kristalle werden am größten aus h. und verd. Lsgg., am kleinsten bei Ggw. von Leim. Die aus konz. (molaren) und sehr verd. ($^1/_{256}$ mol.) Lsgg. sind am hellsten, die aus $^1/_8$ bis $^1/_{32}$ mol. anscheinend am dunkelsten. Die größten und dunkelsten sind auch am rötlichsten und weniger glänzend. E. E. FREE (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 130, 126). Das aus Lsgg. fallende lebhaft hell-, schwefel- oder zitronengelbe Pulver wird noch vor dem Trockenwerden dunkelorangegelb bis rötlichgelb [und blaustichig rot, W. GÖBEL (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 543)], nach L. BOCK (*Farben-Ztg.* **25**, (1920) 625) infolge teilweiser Umwandlung des kolloiden [fein dispersen] Zustandes in den grob dispersen oder kristallinischen. Dieser Uebergang der amorphen in die kristallinische Verb. (u. Mk. dünne kurze Nädelchen) scheint [unhaltbar, MILBAUER u. KOHN (II, 1147)] die eigentliche Ursache des Farbenumschlages des Chromgelbs zu sein. Die Ndd. enthalten kleine Mengen K_2CrO_4 (5.92%) oder $(NH_4)_2CrO_4$ (1.78%) (die durch Na_2CrO_4 fallenden sind frei davon). Sie sind wahrscheinlich als K- oder (NH_4)-Bleichromat der überwiegenden Menge von freiem $PbCrO_4$ beigemengt. GRÖGER (I, 233). Die Farbtöne des Chromgelbs sind verschieden nach Temp., Zeit und Konz. bei der Darst. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* **26**, (1914); *Z. physik. Chem.* **91**, (1916) 430 [I]). Es gelingt nur selten, zwei unter den gleichen Bedingungen erzeugte Ndd. nach dem Trocknen in demselben Farbenton zu erhalten, weil durch Wärme und Feuchtigkeit überaus leicht basische Verbb. entstehen, die infolge ihrer gröbern kristallinischen Beschaffenheit dunkler gefärbt sind. Teilweise Nachrötung entsteht durch Niederschlagen von Feuchtigkeit auf fast trocknen Stücken oder durch ungenügendes Auswaschen der Ndd. G. ZERR (*Farben-Ztg.* **17**, (1911) 132). Solche basische Verbb. [wie das rote $PbO,PbCrO_4$ oder $Pb_2(OH)_2CrO_4$] können schon bei der B. der Ndd. entstehen. [Aeltere Angabe]; K. O. WEBER (*Dingl.* **279**, 139, 210, 232, 284; *C.-B.* **1891**, I, 1020). Aber die aus wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei gewöhnlicher Temp. gefällten hellgelben Ndd. sind stärker basisch als die dunklern. GRÖGER (I). Schutz gegen das Umschlagen bieten von

Pb-Verbb. nur die löslichen, die (z. B. $Pb(C_2H_3O_2)_2$) durch Auswaschen nicht vollständig entfernbar sein dürfen, sonst umso besser wirken, je löslicher sie sind. So schützt $Pb_3(PO_4)_2$ wegen zu geringer Löslichkeit nicht, wohl aber $PbSO_4$. Das in Lsg. gehende Pb erhöht die Konz. der Pb··-Ionen, sodaß Hydrolyse des gel. $PbCrO_4$ nicht eintreten kann. K. JABLCZYNSKI (*Chem. Ind.* 31, 731; *C.-B.* 1909, I, 728). Letztere Theorie ist nicht haltbar. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). Wird die Dispersität des Nd. durch chemische Zusätze oder Mitfällungen beträchtlich erhöht, so wird die Farbe heller und besser deckend. Solche Ndd. quellen nach dem Auswaschen beim Stehen unter W. mehr als reines $PbCrO_4$. BOCK. Soll die Farbe hell werden, so ist feinste Verteilung (z. B. durch gleichzeitige Erzeugung von $PbSO_4$) und möglichst geringe Dichte Bedingung. Der Ton wird umso reiner und feuriger, je größer die Verd. der Lsg., je niedriger die Temp., je heftiger das Rühren und je schneller das Auswaschen sind. GÖBEL. Das Gelb wird umso heller, je größer der Pb-Ueberschuß ist. Er muß mindestens 5% Salz betragen, wenn die Farbe nicht umschlagen soll. Außerdem sind nötig verd. Lsg., nur wenig über die gewöhnliche erhöhte Temp., kräftiges Rühren nach der Fällung und Neutralisieren frei werdender Säure durch Na_2CO_3 (z. B. 105 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 38 $K_2Cr_2O_7$, 12 Na_2CO_3). Saure Fällungsgemische geben besonders helle und namentlich zum Drucken geeignete Ndd. Der Farbton ist bei Anw. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ anders wie bei der von $Pb(NO_3)_2$. Die frei werdende HNO_3 führt zu einem Quellen der Chromgelbe, am stärksten bei 1.5% freier HNO_3 in der Fl. Billiger als durch Pb-Ueberschuß sind helle Ndd. durch gleichzeitige Fällung von $PbSO_4$ (Bleisulfatchromat?) zu erzeugen. Beispiele: 100 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 18 $K_2Cr_2O_7$, 12 H_2SO_4 (66° B.), 1000 W.; 76 PbO, 42 Essigsäure (30%ig.), 21.5 $K_2Cr_2O_7$, 21.5 H_2SO_4, 2000 bis 3000 W. WEBER. Von großer Bedeutung für die Technik ist die Adsorption der K_2CrO_4 durch $PbCrO_4$, die namentlich bei niedriger Temp. und größeren Konzz. wirksam ist. MILBAUER u. KOHN (I, 424, 429). Die Beständigkeit der hellen Farbe der bei Ggw. von SO_4'' entstandenen Ndd. wird verursacht durch das Entstehen fester Lsgg. von $PbCrO_4$ in $PbSO_4$. MILBAUER u. KOHN (II, 1148).

β^2) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Mittlerer Brechungsindex von Rotbleierz 2.730; Brechungsvermögen 1.075. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* 3, (1879) 313). Das Spektrum zeigt im Funken, in dem sich Krokoit, namentlich nach Befeuchten mit HCl, unter Schwärzung verflüchtigt, neben den Linien des Pb die des Cr, namentlich die grüne 520.7. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 363). — Diffusion der strahlenden Wärme durch Chromgelb: L. GODARD (*Compt. rend.* 106, (1888) 547). Spez. (Mol.-)Wärme von geschm., zu einer morgenroten faserig-kristallinischen, mit Nadeln besetzten M. erstarrten (19° bis 50°) 0.0900 (29.0). H. KOPP (*Ann., Suppl.* 3, (1864/5) 107, 296). Erhitzen färbt zunächst karmesinrot, BOURGEOIS, dann dunkelrot, MARCHAND (*J. prakt. Chem.* 19, (1840) 65), dunkelpurpurn. BOURGEOIS. Beim Erkalten wird wieder die ursprüngliche Farbe erhalten. MARCHAND; BOURGEOIS. Schm. in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelbraunen M., die ein braungelbes Pulver liefert. Bleibt, wenn die Schmelze in k. W. gegossen wird, amorph und rot (auch Pulver rot). MARCHAND. Schm. bei 844° unter O-Abspaltung; Krokoit von Dundas bei 835°, von Beresowsk bei 839°. H. C. GERMS (*Dissert.*, *Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1920) 156, 157). Scheint bei längerem Schm. in einem porösen Tiegel über der Gasflamme W. aufzunehmen, das bei schnellem Abkühlen teilweise eingeschlossen bleibt und erst bei Rotglut frei wird. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 98, (1884) 1522). [Ueber Zers. beim Erhitzen s. unter δ).] — Die el. Leitfähigkeit des zu Stücken gepreßten Pulvers nimmt mit der Temp. zu (bei 208° L = 0.110, bei 331° 0.385), bei

dauerndem Erhitzen auf gleiche Temp. stark ab (durch mol. Umlagerungen oder andere Umsetzungen?), und zwar gefälltes viel schneller und stärker als vor dem Vers. geschm. und dann gepulvertes, das anfangs viel schlechter leitete als das gefällte. Beim Liegen an der Luft steigt die Leitfähigkeit wieder, ohne den ursprünglichen Wert zu erreichen, und nimmt dann von neuem mit der Zeit ab. J. ROSENTHAL (*Ueber die el. Leitfäh. fester Elektrolyte bei versch. Tempp., Dissert., Erlangen* **1891**; *Wied. Ann.* **43**, (1891) 708).

γ) Löslichkeit. — Unl. in W., auch in NH_4Cl-haltigem [alte Angabe]; l. in mehr als 50000 Teilen. A. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 122). Löslichkeit (RaD-Indikator) bei 25° 0.012 mg(1.2×10^{-5} g)/l, G. v. HEVESY u. F. PANETH (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 323); bei 20° 2×10^{-7} Mol/l. G. v. HEVESY u. E. RÓNA (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 304). Aus der el. Leitfähigkeit 0.1×10^{-6} (reciproke Ohm/ccm) der bei 18° gesättigten Lsg., F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 197), ergibt sich die Löslichkeit 0.2 mg/l oder 0.001 Milliäq./l. F. KOHLRAUSCH u. F. ROSE (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 241); F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 355). Sie beträgt bei 18° 0.1 mg/l oder 0.0008×10^{-6} g-Aeq./ccm (geschätzt), F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 168, 159); 3×10^{-7} Mol./l, bei 25° und 37° weniger als 0.5 mg/l. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **34**, (1910) 449; *Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 846). Löslichkeitsprod. bei 18° 2×10^{-4}, F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **45**, (1913) 186); aus der Löslichkeit in HCl 1.77×10^{-14}. BECK u. STEGMÜLLER. — Leitungswasser löst etwas mehr als dest. K. B. LEHMANN (*Arch. Hyg.* **16**, (1893) 315). — In Fll. aufgeschwemmtes wird von Geweben mol. angezogen. L. VIGNON (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1195). — 1 l 2 n. KOH löst bei 16° 11.9 g $PbCrO_4$, bei 60° 16.2, 80° 26.1, 102° 38.5 als $K_2Pb(CrO_4)_2$. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 231 [II]). — Unl. in NH_3. W. E. GARRIGUES (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 508). — L. in alkoh. KOH. R. EBERHARD (*D. R.-P.* 245165 (1910); *Chem. Ztg.* **36**, (1912) II, 225). — Unl. in $Na_2S_2O_3$ [S. 172 unter p)]. CHANCEL.

HNO_3 löst, DREVERMANN; etwas. LIEBIG. [Siehe S. 172 unter f).]. Etwas l. in verd. HNO_3. A. BAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1891**, 328). Löslichkeit in HNO_3 bei 18° und B. von Chromat ($HCrO_4'$ und H_2CrO_4) (Gesamt-Pb mal x) sowie Dichromat (Cr_2O_7'', $HCrO_7'$ und $H_2Cr_2O_7$) (y) nach BECK u. STEGMÜLLER:

Normalität der HNO_3	Mol. Pb/l $\times 10^4$		Gehalt an Chromat u. Dichromat	
	gef.	ber.	x	y
0.1	1.29	1.27	2.046×10^{-12}	9.299×10^{-15}
0.2	2.27	2.26	1.166×10^{-11}	1.368×10^{-13}
0.3	3.12	3.20	3.212×10^{-11}	6.844×10^{-13}
0.4	4.01	4.10	6.665×10^{-11}	2.382×10^{-12}
0.5	4.98	5.04	1.212×10^{-10}	6.50×10^{-12}
0.6	5.98	5.95	1.962×10^{-10}	1.452×10^{-11}

L. in $HNO_3 + NH_4NO_3$ (2 g NH_4NO_3 für 0.5 g $PbCrO_4$). C. MARIE (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1032).

Löslichkeit in verd. HCl [s. a. unter δ)] (die eingeklammerten Zahlen ber.):

Normalität der HCl	18°		25°		37°	
	mg Pb/100 ccm Lsg.	Mole/l	mg Pb/100 ccm	Mole/l	mg Pb/100 ccm	Mole/l
0.1	3.86	1.86 (1.93) × 10^{-4}	4.96	2.39 × 10^{-4}	7.40	3.57 × 10^{-4}
0.2	8.15	3.93 (4.17) × 10^{-4}	10.06	4.85 × 10^{-4}	15.40	7.44 × 10^{-4}
0.3	13.56	6.54 (6.77) × 10^{-4}	17.38	8.39 × 10^{-4}	27.30	1.31 × 10^{-3}
0.4	22.14	1.07 × 10^{-3} (9.59 × 10^{-4})	27.78	1.34 × 10^{-3}	43.60	2.10 × 10^{-3}
0.5	32.30	1.56 (1.25) × 10^{-3}	42.60	2.06 × 10^{-3}	68.00	3.28 × 10^{-3}
0.6	46.60	2.25 (1.56) × 10^{-3}	61.06	2.95 × 10^{-3}	97.20	4.69 × 10^{-3}

Temp.-Koeffizienten bei 18° bis 37° für obige Normalitäten 1.035, 1.034, 1.037, 1.036, 1.040, 1.039. Mit zunehmender HCl-Konz. verläuft die Löslichkeit anfänglich nahezu proportional der Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen, dann (von etwa 0.4 n. HCl ab) proportional ihrem Quadrat. [Ueber die Löslichkeit von Gemengen mit $PbSO_4$ s. unter II, B, b, β), S. 636.] In Oelfarben vorhandenes $PbCrO_4$ löst sich nicht, wie das reine, fast augenblicklich, sondern wesentlich langsamer, sodaß nach 24stündigem Schütteln Sättigung meist bei weitem noch nicht erreicht ist. BECK u. STEGMÜLLER. HCl löst stark, umso mehr, je konzentrierter sie ist; starke NaCl-Lsg. Spuren. LEHMANN.

Unl. in $NaClO_3$-Lsg. (1½ %ig., 4 Stdn. bei Zimmertemp.). LE BLANC u. BINDSCHEDLER (261). — Verd. Na_2CO_3 löst ziemlich stark, LEHMANN; verd. wss. $NaHCO_3$ wenig (0.1 n. bei 37° gegen 1 mg Pb/l, 0.02 n. 0.30, bei Sättigung mit CO_2 oder Zugabe von 0.15 n. NaCl 0.36, bei beiden 0.29). AUERBACH u. PICK (194). [Ueber die Umsetzungen dabei s. unter δ).] — Konz. Essig löst sehr wenig, LEHMANN; Essigsäure nicht. BAUMANN. Speichel löst merkliche Mengen. J. B. CHARCOT u. P. YVON (*J. Pharm. Chim.* [6] 5, (1897) 379).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Erhitzen dissoziiert von 600° ab, vollständig bei 1150°. W. HEMPEL u. C. SCHUBERT (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 729). Spaltet beim Schm. O ab. JAEGER u. GERMS. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmp. unter Verlust von 4 % O, bei heller Weißglut von 4.4 % in ein Gemisch von Cr_2O_3 und Pb_2CrO_5, das bei gelindem Glühen in O nichts davon aufnimmt. MARCHAND. — H im Entstehungszustande (HCl + Zn, besonders in Ggw. von Pt) reduziert schnell und quantitativ. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 245). Erhitzen in H bildet W., bringt zum Erglühen und schwärzt durch Ausscheidung von Pb. Verliert bis zu 11.8 % O (ber. nach $2PbCrO_4 + 10H = 2Pb + Cr_2O_3 + 5H_2O$: 12.4 %). Der Rückstand nimmt beim Erhitzen im O-Strome unter lebhaftem Erglühen wieder 7% auf. MARCHAND.

W. zers. etwas, wenn es bei 25° unter 0.02 mg-Mol. H_2CrO_4 enthält. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 243). Der Nd. wird beim Erwärmen mit W. rot, beim Abkühlen wieder gelb. Die Erklärung von JABLCZYNSKI ist unzutreffend. Die Erscheinung scheint allgemein den Chromaten zuzukommen. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). — Schm. KOH bildet zunächst gelbe hexagonale Kristalle von $K_2Pb(CrO_4)_2$, dann PbO_2; konz. wss. KOH das basische Salz Pb_2CrO_5 oder (z. B. sd. 45%ig., D. 1.47) PbO in grünlichgrauen Blättern, D. 9.556; verd. wss. KOH oder NaOH (z. B. 2 n.) nur die erstere Verb. LACHAUD u. LEPIERRE (II). Verd. wss. KOH erzeugt Pb_2CrO_5, das sich in mehr KOH völlig löst, VAUQUELIN, und sich aus der in der Hitze gesättigten Lsg. nach einigen Tagen in feinen gelbroten Blättchen abscheidet. WÖHLER u. LIEBIG. KOH macht die Kristalle undurchsichtig, bei auffallendem Licht dunkler, und löst nach einiger Zeit gelb. DREVERMANN (37). [S. a. die Löslichkeit, S. 629.] — Beschleunigt (auf einem unangreifbaren Träger, wie Knochenasche) die Oxydation des NH_3 durch Luft. C. L. PARSONS (*Am. P.*

1239125 (1917); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1127). — HNO_3 (das doppelte Gew. sd. konz.) löst 98.79% CrO_3 und nur 1.21% PbO, während das übrige Pb kristallinisch als $Pb(NO_3)_2$ abgeschieden wird. Das gel. Pb geht auf Zusatz von W. wieder in $PbCrO_4$ über. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1353; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 204). [S. a. die Löslichkeit in HNO_3, S. 629.] — Schm. KNO_3 führt in $2PbO,CrO_3$ über, LIEBIG u. WÖHLER; auch in zitronengelbes $K_2Pb(CrO_4)_2$ und orangefarbiges $2PbO,K_2Pb(CrO_4)_2$. Aehnlich verhalten sich $NaNO_3$ und $LiNO_3$. LACHAUD u. LEPIERRE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1035). — KNO_3 in sd. konz. Lsg. macht teilweise kolloid, sodaß das Filtrat rötlich und fluoreszierend ist. Läßt man es einige Min. stehen, so bleibt bei erneutem Filtrieren das $PbCrO_4$ auf dem Filter, und die durchlaufende Fl. ist farblos. $NaNO_3$ greift in sd. Lsg. nach 4½ Stdn. an. Es bildet sich allmählich eine Emulsion, die nach Beendigung des Kochens gewisse Zeit bestehen bleibt und schwärzlichblaues Licht durchläßt. Nach völliger Abkühlung scheidet sich $PbCrO_4$ allmählich im ursprünglichen Zustand aus. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 665, 508).

S verändert beim Kochen mit W. nicht. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 805). — H_2SO_4 zers. beim Erhitzen unter B. von $PbSO_4$. Zur völligen Zers. sind 5 bis 6 Mol. H_2SO_4 nötig. SCHWARZ (*Dingl.* **186**, (1867) 31). Die Zers. durch verd. H_2SO_4 bleibt selbst beim Kochen leicht unvollständig. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 267). — HCl-Gas entw. rote Dämpfe von CrO_2Cl_2. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1583). — Wss. HCl löst [s. a. S. 630] in der Wärme unter Entw. von Cl zu $PbCl_2$ und $CrCl_3$. Die grüne Lsg. entsteht bei Ggw. von A. unter B. von Aethylchlorid und Aldehyd. SCHWARZ. H. verd. HCl zers. völlig. Wird das $PbCl_2$ nicht abfiltriert, so bildet sich beim Verd. mit W. $PbCrO_4$ zurück. GRÖGER. — Schm. NaCl führt in $Pb_3Cr_2O_9$ und $Pb_4Cr_5O_{16}$ über. LACHAUD u. LEPIERRE (II, 232). — Die Rk. $CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3J' = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O + 3J_2$ ist überaus empfindlich. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Z. physik. Chem.* **91**, (1916) 410). — SFl_6 wird durch schm. $PbCrO_4$ nicht zers. H. MOISSAN u. P. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 149).

C red. beim Glühen zu Pb und Cr_2O_3, MOSER; CaC_2 (bei 400°) zu Pb·Ca und Chrom. M. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **29**, (1899) I, 512). — K_2CO_3 in Lsg. verwandelt beim Kochen zunächst in zinnoberrotes Pb_2CrO_5, dann in $PbCO_3$. In Lsg. geht außer CrO_3 viel PbO. BRANDENBURG (*Scher. Ann.* **3**, (1820) 61). [Ueber das Gleichgew. $PbCrO_4$—K_2CO_3 s. S. 625; über die Löslichkeit von $PbCrO_4$ in Alkalicarbonat S. 630.] Na_2CO_3 in starker Lsg. (0.2 bis 1.0 n.) dürfte bei 18° $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ bilden. AUERBACH u. PICK (188). Verd. Na_2CO_3-Lsg. führt, wenn sie an Na 0.1 bis 0.01 n. ist, bei 18° in Pb_2CrO_5 über, wobei in Ggw. von überschüssigem $PbCrO_4$ Gleichgew. eintritt [vgl. a. bei $2PbO,CrO_3$, S. 619], sobald die Lsg., je nach der Verd., 30 bis 41% Na_2CrO_4 und 32 bis 41% $NaHCO_3$ enthält. Das Gleichgew. stellt sich in 0.1 n.½Na_2CO_3 bei 37° statt bei 30 erst bei 40% Na_2CrO_4 ein. AUERBACH u. PICK (169, 181). Wird ein Teil des Na_2CO_3 durch steigende Mengen Na_2CrO_4 ersetzt, so wächst der Na_2CrO_4-Gehalt der Lsg. beim Gleichgew., z. B. von 45% bei 0.075 n.½Na_2CO_3 + 0.025 n.½Na_2CrO_4 auf 61 bis 63% bei 0.05 + 0.05 und auf 79% bei 0.025 + 0.075; von 34% bei 0.05 n.½Na_2CO_3 auf 65% bei (bis 81) 0.025 n.½Na_2CO_3 + 0.025 n.½Na_2CrO_4 und auf 81% bei 0.0125 + 0.0375. AUERBACH u. PICK (171, 177). Gleichgew.-Konstante $(Na_2CrO_4)(NaHCO_3)_2 : (Na_2CO_3)_2$ bei 18° = 0.057. AUERBACH u. PICK (183). $PbCO_3$ entsteht nur bei erheblichen Mengen $NaHCO_3$ in der Lsg., z. B. 0.075 n. gegen 0.025 n. ½Na_2CO_3 oder 0.0325 n. gegen 0.0175 n.½Na_2CO_3 bei 18°. Gleichgew.-

Konstante $(Na_2CrO_4):(Na_2CO_3) = 0.23$ bei 18°. AUERBACH u. PICK (177, 179, 184). Im übrigen reagiert $NaHCO_3$ auf $PbCrO_3$ wie auf $PbSO_4$ [s. Darst. von $PbCO_3$, S. 454]. Das Gleichgew. der Rk. wird aber bei viel niedrigeren CO_2-Drucken erreicht. Konstante 10^{-5} Mol. CrO_4/l. AUERBACH u. PICK (188). — Citronensäure (konz. Lsg.) zers. Rotbleierz beim Kochen. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 733). — Natürliche Silikate geben bei starkem Erhitzen sämtliche SiO_2, andere Säuren und Halogene an das Pb ab. P. JANNASCH (*Ber.* **22**, (1889) 221). Si_2N_3H reduziert bei höherer Temp. ein Gemenge aus 1 T. $PbCrO_4$ und 1 T. PbO leicht. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 58). — CrO_3-Lsg. veranlaßt Kristallisation, LACHAUD u. LEPIERRE (II, 231), oder verwandelt in $PbCr_2O_7$, PREIS u. RAYMAN; löst auch h. konz. nicht. W. AUTENRIETH (*Ber.* **35**, (1902) 2063).

ε) *Zusammensetzung:*

			PFAFF.	BERZELIUS.	BAERWALD.	LIVERSIDGE.
PbO	223	69	67.91	68.5	68.82	66.86
CrO_3	100.2	31	31.74	31.5	31.16	30.99
PbO,CrO_3	323.2	100	99.65	100.0	99.98	98.87

Natürliches aus Sibirien, PFAFF (*Schw.* 18, (1816) 72); BERZELIUS (*Schw.* 22, (1818) 54); aus Berjósowsk (Ural), C. BAERWALD (*Z. Kryst.* 7, (1883) 170); aus Dundas (Tasmanien), D. 5.92, Härte 2.5, Summe mit 1.02 % Fe_2O_3. A. LIVERSIDGE (*Roy. Soc. N. S. Wales*; *Chem. N.* **74**, (1896) 113; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 220).

	BERZELIUS.		GOLBLUM u. STOFFELLA.				GRÖGER.			
		(1)		(1)		(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
PbO	69.05	68.15	69.08	69.03			69.25		69.20	
CrO_3	30.95	31.85	30.01	30.97	31.16	30.26	30.83	31.01	30.62	30.99
PbO,CrO_3	100.00	100.00					100.08		99.82	

				GRÖGER. (10)			COX. (10)	MANROSS. (14)	BOURGEOIS. krist.	
PbO								67.24	68.5	
CrO_3	30.88	30.85	31.06	31.01	31.00	30.81	30.85	32.76	30.9	30.5
PbO,CrO_3								100.00	99.4	

		LACHAUD u. LEPIERRE.		LUEDEKING.
Pb	64.01	64.21	63.95	63.9
CrO_4	35.99	35.74	36.17	35.8
$PbCrO_4$	100.00	99.95	100.12	99.7

Die beiden ersten Zahlen unter (9) durch Cl-Dest., die anderen jodometrisch gef. GRÖGER. — Ber. 30.99 % CrO_3. COX. — Kristalle aus wss. CrO_3, LACHAUD u. LEPIERRE, aus KOH, neben $3PbO,2CrO_3$ entstanden [S. 621]. LUEDEKING. — Gef. nach (3) (Gemenge mit etwas $PbCr_2O_7$) 61.8 % Pb (ber. 64.06). MAYER. — Kristalle aus HNO_3 [S. 627]. Ber. 68.9 PbO, 31.1 CrO_3. BOURGEOIS.

b) *Kolloides Bleichromat.* — 1. Bildet sich bei gewöhnlicher Temp. anscheinend immer zuerst aus $^1/_1$ bis $^1/_{256}$ mol. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und K_2CrO_4; bleibt in sehr verd. Lsgg. mehrere Tage kolloid (gelbe schillernde Lsg.), in Ggw. von Leim bei stärkern Verdd. als $^1/_{36}$ mol. mehrere Monate. E. E. FREE (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 130, 135). Auch in Ggw. von K_2SO_4 aus $Pb(NO_3)_2$ und K_2CrO_4 erhaltene Ndd. liefern Filtrate, die sich sofort oder bald trüben. Die Lsgg. mit den grün-gelblich fluoreszierenden Trübungen bleiben manchmal einige Tage lang kolloid. Essigsäure oder kurzes Kochen fällt fein verteiltes $PbCrO_4$. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 1146). — 2. Man fällt 35 g 10 %ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (3.85 % Na) mit etwa 15 g 20 %ig. Bleiacetatlsg.,

versetzt die Lsg. des Nd. in NaOH reichlich mit konz. K_2CrO_4, fügt so lange Essigsäure hinzu, wie kein Nd. entsteht, dialysiert die im auffallenden Licht grünlich gelbe, im durchgehenden braune Lsg. gegen W., filtriert von $PbCrO_4$ ab, engt ein und trocknet. — 3. Aus 10 ccm 10 %ig. Lsg. von lysalbinsaurem Na (5.04 % Na) und 20 %ig. Bleiacetatlsg. wie nach (2). — Nach (2) spröde glasglänzende braune körnige M., nach (3) schwach glänzende grüngelbe Krusten und Lamellen. Lll. in W. gelb. W. Lenze (*Zur Kenntnis kolloidaler Metalle u. ihrer Verbb., Dissert., Erlangen* **1904**, 30). — 4. Ueber B. von kolloidem aus kristalloidem durch Alkalinitrat s. S. 631.

Lenze.

	Gefunden nach (2)	Gefunden nach (3)
Pb	10.37	10.12
Cr	3.79	6.10
Na	1.13	2.77

Nach (2) ber. 10.37 % Pb = 2.6 % Cr, 1.31 % Na = 0.85 % Cr. Lenze.

C[l,d]. *Chromreichere Verbindungen.* a) $Pb_4Cr_5O_{16}$ [?]. — Zwischen $PbCrO_4$ und $PbCr_2O_7$ liegt keine Verb. Cox (235). — Aus $PbCrO_4$ und schm. NaCl neben $3PbO,2CrO_3$ [S. 621], allein bei $^1/_2$stündigem Erhitzen. — Orangegelb. — Gef. 61.9 % Pb, 19.2 Cr. Lachaud u. Lepierre (II, 232).

b) $PbCrO_4,PbCr_2O_7$ (?). — Gemenge gleicher Mol. — Aus der Lsg. von $PbCl_2$ in sd. wss. CrO_3. — Braunrote prismatische Nädelchen in Haufen. — Gef. 56.67 % Pb (ber. 56.48). Mayer.

c) $PbCr_2O_7,xH_2O$. *Bleidichromat, Bleipyrochromat.* α) *Wasserfrei.* — 1. Schütteln von 1 g-Mol. PbO und $2^1/_2$ g-Mol. CrO_3 mit so viel gesättigter H_2CrO_4-Lsg., daß sich die M. leicht verreiben läßt, bei 25°, Lösen und Auswaschen des überschüssigen CrO_3 mit 7 mol. H_2CrO_4-Lsg., Pressen zwischen Tonplatten und längeres Stehen über $CaCl_2$ im Exsikkator. A. J. Cox (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 2337; *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1694). — 2. Man elektrolysiert [vgl. S. 625] zwischen Pb-Elektroden im Anodenraume bei 15° bis 20° 200 ccm 130 %ige CrO_3-Lsg. mit 2 bis 3 Amp./qdm 4 bis 6 Amp.-Stdn., läßt die schwarzrote klare Lsg. mehrere Tage stehen, gießt von dem sich unter langsamer O-Entw. ausscheidenden Nd. ab, wäscht mit Eisessig und trocknet auf Tontellern bei 30°. Die Anode überzieht sich unter spärlicher, später etwas zunehmender Entw. von stark ozonisiertem O mit einem braunroten Schlamm, aus dem W. reichlich CrO_3 aufnimmt unter Zurücklassen eines Gemisches aus viel $PbCrO_4$ mit wenig PbO_2. Die Anodenfl. [$Pb(CrO_4)_2$ oder $Pb(Cr_2O_7)_2$] entwickelt O beim Schütteln, lebhaft mit Quarzsand, und scheidet gleichzeitig einen rotbraunen Nd. ab. Sie läßt beim allmählichen Verd. mit W. $PbCrO_4$ fallen, beim Eintropfen in k. W. überwiegend PbO_2. Elbs u. Nübling (779). — 3. Man elektrolysiert nach Luckow [S. 626] $1^1/_2$%ige wss. Lsg. von 80 % $NaClO_3$ und 20 % $Na_2Cr_2O_7$ zwischen Anoden aus Weich- und Kathoden aus Hartblei mit 0.5 Amp./qdm (1.5 Volt) unter vorsichtigem Zuführen von W. und CrO_3, sodaß der Elektrolyt schwach sauer bleibt. W. B[orchers] (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/7) 484). — 4. Aus $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Kugelförmige Zusammenhäufungen entstehen in Gelatine oder Agar, wenn man mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ähnlich wie bei $PbSO_4$ [S. 295] verfährt. Hatschek. — 5. Man erhitzt [wss.] $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit CrO_3 bei Ggw. konz. HNO_3 (D. 1.4) mehrere Stdn. unter Rückfluß. O. Mayer (*Ber.* **36**, (1903) 1743). — 6. Aus $PbCrO_4$ und konz. wss. CrO_3 allmählich in der Kälte, schneller beim Erwärmen, am schnellsten beim Kochen. Dabei löst sich ein Teil des $PbCr_2O_7$ und krist. beim Erkalten der abgegossenen h. Fl. K. Preis u. B. Rayman (*Ber.* **13**, (1880) 343). So nicht

zu erhalten. Frisch gefälltes $PbCrO_4$ ist fast unl. auch in h. konz. CrO_3. Entsteht auch nicht beim Verrühren und längeren Stehenlassen oder bei einigem Erwärmen. W. AUTENRIETH (*Ber.* 35, (1902) 2063).

Ziegelrotes [glänzendes, Cox] Kristallpulver oder feine Nadeln. PREIS u. RAYMAN. Braunroter Nd. aus gut ausgebildeten Nadeln; aus sd. CrO_3 enthaltendem Eisessig tief braunrote stark glänzende Prismen mit stahlblauer Oberflächenfarbe. ELBS u. NÜBLING. Rotbraunes Mehl aus gerade auslöschenden Kristallen. MAYER. — W. zers. in $PbCrO_4$ und CrO_3. PREIS u. RAYMAN; ELBS u. NÜBLING. [S. a. bei Darst. von $PbCrO_4$, S. 625.] L. in NaOH. Beständig in mindestens 6.87 mol. H_2CrO_4-Lsg. bei 25°, kurze Zeit auch bei Ggw. von W. [Ueber das Gleichgew. im System $PbCr_2O_7$-CrO_3 s. Original.] Cox.

		Cox.		PREIS u. RAYMAN.
PbO	52.67			51.55
CrO_3	47.33	47.14	47.09	48.40
$PbCr_2O_7$	100.00			99.95

	Berechnet	ELBS u. NÜBLING. Gefunden	MAYER. Gefunden
Pb	48.90	48.69	48.45
Cr	24.63	24.88	25.91

Außerdem gef. 0.86% H_2O von anhaftender Mutterlauge. PREIS u. RAYMAN. — Außer obigen Zahlen aus 0.2201 g durch Kochen mit HCl 0.1113 g Cl (ber. 0.1106). ELBS u. NÜBLING.

β) *Mit etwa 2 Mol. H_2O.* — Einmal beim Behandeln von α) mit einigermaßen verd. Mutterlauge. PREIS u. RAYMAN.

		PREIS u. RAYMAN. I.	II.
PbO	47.95	46.16	46.14
CrO_3	44.30	46.90	46.11
H_2O	7.74	8.35	7.74
$PbCr_2O_7,2H_2O$	99.99	101.41	99.99

I. unmittelbar gef., II. nach Abzug der analysierten Mutterlauge. PREIS u. RAYMAN.

C². *Pb^{IV}-Verbindungen.* a) *Normal.* $Pb(CrO_4)_2$. — Entsteht bei der Elektrolyse einer mehrere Proc. CrO_3 enthaltenden Lsg. mit Diaphragma zwischen Pb-Elektroden [vgl. S. 625] neben $PbCrO_4$, wird aber sofort unter Abscheidung von PbO_2 hydrolytisch gespalten. Die Menge nimmt zu und die Hydrolyse ab, je höher die CrO_3-Konz. steigt. Die Anode wird im wesentlichen unangreifbar und entwickelt lebhaft O. Reichliche Ausbeute bei 40 bis 50% CrO_3, aber nicht zu isolieren. Bei größerer Konz. zers. sich $Pb(CrO_4)_2$ unter O-Entw. zu $PbCr_2O_7$ [s. a. S. 633], und die Anode wird immer mehr Lösungselektrode. ELBS u. NÜBLING.

b) *Sauer.* $Pb(Cr_2O_7)_2$. — Aus dieser Verb. oder $Pb(CrO_4)_2$ besteht die bei c', α) nach (2) erhaltene Anodenfl. im frischen Zustande. Sie entwickelt in 2 Tagen bei 15° und und 755 mm 83 ccm O = 0.1249 g und läßt 3.13 g α) fallen (ber. nach $Pb(Cr_2O_7)_2$ = $PbCr_2O_7$ + $2CrO_3$ + O, oder auch nach $Pb(CrO_4)_2$ = $PbCr_2O_7$ + O auf 0.1249 g O 3.30 g $PbCr_2O_7$). ELBS u. NÜBLING.

II. Blei und Chrom mit Metalloiden. A. *Mit Stickstoff.* a) *Ammoniumbleichromat.* $(NH_4)_2Pb(CrO_4)_2$. — Man tropft in k. gesättigten Lsgg. 50 ccm $(NH_4)_2CrO_4$ unter Rühren in 10 ccm $Pb(C_2H_3O_2)_2$, läßt den gelben voluminösen amorphen Nd. mehrere Wochen in Berührung mit der Mutterlauge, saugt auf gehärtetem Filter ab, preßt sofort auf porösem Ton die Hauptmenge der Mutterlauge ab und trocknet auf einer zweiten Tonplatte bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. — Körnig. Glühen liefert unter Verstäubung ein Gemenge von $PbCrO_4$ und Cr_2O_3. W. zers. — Gef. 7.00% NH_3, 46.64 PbO, 42.32 CrO_3, 0.10 $(NH_4)C_2H_3O_2$. Dies ergibt $NH_3 : PbO : CrO_3 : (NH_4)C_2H_3O_2$ = 1.959 : 1 : 2.020 : 0.006; in der Mutterlauge 0.009 : 0 : 0.009 : 0.006; also in dem davon frei gedachten Rein-Nd. 1.950 : 1 : 2.011 : 0. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 424).

b) *Ammoniumbleiimidochromat.* $(NH_4)_2Pb[Cr(NH)O_3]_2$. — Durch Einw. der Lsg. von PbJ_2 in fl. NH_3 auf CrO_3. Man verdichtet in einem Stock'schen Kugelfiltrierrohr NH_3 reichlich auf PbJ_2 (2 Mol.), füllt die Kugel mit trockner Watte, schichtet CrO_3 (1 Mol.) darüber, schm. das Rohr zu einer mittellangen starken Kapillare zu, löst das PbJ_2 durch häufiges Schütteln, kippt das Rohr um, saugt durch Abkühlen des unteren Endes die Lsg. durch die Watte, sodaß sie auf CrO_3 wirken kann, kippt zurück, filtriert die Lsg. durch die Watte nach unten, sprengt die Kapillare ab und zieht etwa noch vorhandenes PbJ_2 in einem Stock'schen Rückflußkühlrohr mit fl. NH_3 mehrere Stdn. aus. — Braungelbes schweres Pulver. Gibt an der Luft stark NH_3 ab. F. JACOBSOHN (*Dissert.*, *Berlin* **1906**); A. ROSENHEIM u. F. JACOBSOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 301).

		ROSENHEIM u. JACOBSOHN.	
NH_3	14.32	12.74	13.37
Pb	43.58	45.90	44.68
CrO_3	42.10	38.55	41.53
$(NH_3)_4Pb(CrO_3)_2$	100.00	97.19	99.58

B. *Mit Schwefel.* a) *Bleisulfochromit.* $PbCr_2S_4$. — Man trägt in konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., aus der die Luft ausgekocht ist, überschüssiges $Na_2Cr_2S_4$ ein, filtriert nach einstündigem Erhitzen, wäscht mit k. W. und trocknet. M. GRÖGER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **83**, (1881) 756; *Monatsh.* **2**, (1881) 274). Man digeriert 1 T. $Na_2Cr_2S_4$ (1 Mol.) mit der Lsg. von 1.186 T. $Pb(NO_3)_2$ (1 Mol.) in 50 T. W. bei gewöhnlicher Temp. und dann in schwacher Wärme, bis die durch Dekantieren geklärte Fl. bleifrei ist, und trocknet bei 120°. Das $Na_2Cr_2S_4$ färbt sich schnell dunkler. Dauer etwa 24 Stdn. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* **164** (oder [2] 56), (1897) 424). — Schwarzes, GRÖGER, undeutlich kristallinisches stark abfärbendes Pulver. Läßt sich leicht zu weichen metallglänzenden Blättchen zusammendrücken. SCHNEIDER. — Verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 zu $PbCrO_4$. Unl. in W. Ll. in konz. HNO_3 unter Abscheidung von $PbSO_4$. HCl greift nicht an. Ll. in Königswasser. GRÖGER. — W. greift nicht an, HCl kaum; HNO_3, leichter Königswasser, zers. unter S-Ausscheidung. SCHNEIDER.

		GRÖGER.	SCHNEIDER.
Pb	47.06	46.59	46.61
Cr	23.83		23.92
S	29.11		
$PbCr_2S_4$	100.00		

Ber. 47.40 % Pb. GRÖGER.

b) *Bleisulfatchromate.* α) *Aus Schmelzen.* — Aus $PbSO_4$- und $PbCrO_4$-Schmelze scheiden sich *Mischkristalle* ab mit einer Lücke bei der Umsetzungstemp. 985°. Die Mischkristalle (M_1) mit 40 Mol.-% γ-$PbCrO_4$ und β-$PbSO_4$ ändern beim Abkühlen ihre Zus. und setzen sich bei 934° unter ansehnlicher Wärmetönung in Kristalle (M_2) mit α-$PbSO_4$ um. Der Effekt dehnt sich über ein deutliches Temp.-Intervall aus und wird bei 45 Mol.-% $PbCrO_4$ wieder völlig scharf. Bei 874° ist ein Dreiphasengleichgew. zwischen M_1, M_1' und M_2' (γ-β-α-Typus) möglich, bei 748° eins zwischen M_1', M_1'' (α-$PbCrO_4$) und M_2' (β-α-α-Typus). H. C. GERMS (*Dissert.*, *Groningen* **1917**); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1921) 163).

β) *Aus Lösungen* (?). — Die Verbb. $PbSO_4,PbCrO_4$ und $2PbSO_4,PbCrO_4$ sind in den zitronengelben Arten des Chromgelbs [S. 628] anzunehmen und bedingen deren Be-

ständigkeit. GENTELE (*Lehrb. Farbenfabr.* II, 179); HABICH (*Z. angew. Chem.* **1896**, 614). $PbSO_4$,$PbCrO_4$ liegt nicht vor, weil eine weit geringere als die ber. Menge $PbSO_4$ das Dichterwerden des $PbCrO_4$-Nd. verhindert, TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 543), weil auch Chromgelbe, die weniger $PbSO_4$ enthalten als der Formel der Doppelsalze entspricht, beim Waschen ihren Farbton nicht ändern. JABLCZYNSKI. Die Verbb. bilden sich bei langem Schütteln von K_2SO_4- und K_2CrO_4-Lsg. mit einem Bodenkörper $1K_2CrO_4 : 1K_2SO_4 : {}^1/_2PbSO_4$ bei Zimmertemp. wahrscheinlich nicht. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* **26**, (1914); *Z. physik. Chem.* **91**, (1916) 414). Bestimmte Verbb. bestehen nicht, weil die Zus. der aus $K_2CrO_4 + K_2SO_4$ durch $Pb(NO_3)_2$ fallenden Ndd. von der Zus. der Lsg. abhängig ist. Es liegen feste Lsgg. von $PbCrO_4$ in $PbSO_4$ oder Mischkristalle vor. Zu ihrer Darst. tropft man z. B. eine Lsg. von 0.5 g $K_2Cr_2O_7$ und 20 ccm konz. H_2SO_4 in 230 ccm W. langsam zu einer am Wasserbade erhitzten Lsg. von 2.5 g $Pb(NO_3)_2$ und 62.5 ccm konz. H_2SO_4 in 62.5 ccm W. Aehnlich lassen sich Mischkristalle mit mehr $PbCrO_4$ erzeugen. Von einer bestimmten Grenze an mengen sich ihnen aber $PbCrO_4$-Kristalle bei. — Hellgelber Nd. aus mkr. rhombischen Kristallen, isomorph mit dem langsam gefällten $PbSO_4$. W. in großen Mengen ändert den Farbton nicht und ätzt die Kristalle nur teilweise schwach an. (Unterschied von $PbCrO_4$). $(NH_4)C_2H_3O_2$ (30 %ige Lsg.) löst langsam (amorphes $PbSO_4$ fast augenblicklich) das $PbSO_4$ und hinterläßt braunrotes Bleichromat. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 1147).

Die Löslichkeit des $PbCrO_4$ in 0.1 bis 0.4 n. HCl [S. 630] wird durch Ggw. von $PbSO_4$ stark vermindert, die des $PbSO_4$ wenig beeinflußt. BECK u. STEGMÜLLER. Es sind nämlich Mol. Pb in 1:

t°	Mol. Pb in 1 l	Normalität der HCl			
		0.1	0.2	0.3	0.4
25	Gesamt	1.10×10^{-3}	2.11×10^{-3}	3.21×10^{-3}	4.42×10^{-3}
	davon aus $PbSO_4$	1.06×10^{-3}	2.01×10^{-3}	3.01×10^{-3}	4.06×10^{-3}
	davon aus $PbCrO_4$	4.05×10^{-5}	9.80×10^{-5}	2.04×10^{-4}	3.56×10^{-4}
32	Gesamt	1.37×10^{-3}	2.89×10^{-3}	4.25×10^{-3}	5.75×10^{-3}
	davon aus $PbSO_4$	1.29×10^{-3}	2.69×10^{-3}	3.85×10^{-3}	5.06×10^{-3}
	davon aus $PbCrO_4$	7.72×10^{-5}	1.96×10^{-4}	3.97×10^{-4}	6.92×10^{-4}

Die Konzz. stellen sich sofort ein. BECK u. STEGMÜLLER.

C. *Mit Halogenen.* a) *Bleichloridchromat.* $PbCl_2$,$PbCrO_4$. — Schm. gleicher Teile $PbCl_2$ und $PbCrO_4$ bei Dunkelrotglut. [S. a. Darst. 14. von $PbCrO_4$, S. 625.] — Lange regelmäßige hexagonale Prismen. W. zers. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 188).

b) *Chrom(2)-bleijodid.* Cr_2PbJ_6,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) bei 100°. P.] Bildungswärme $2CrJ_2$,PbJ_2 = + 9 WE. — Lösungswärme in 40 T. W. von 15° + 20.4 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 410).

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Aus den Bestandteilen wie die Mn-Verb. Bildungswärme mit H_2O fl. + 22.7, fest + 18.4 WE. — Grünlichgelbe Nadeln. Sehr hygroskopisch unter Abscheidung von PbJ_2. Lösungswärme — 2.3 WE. MOSNIER.

	MOSNIER.		
Cr	9.30	9.38	9.37
Pb	18.35	18.08	18.16
J	67.55	67.32	67.43
H_2O	4.78	4.68	4.71
Cr_2PbJ_6,$3H_2O$	99.98	99.46	99.67

D. *Mit Kohlenstoff.* a) *Bleicarbonatchromate.* a[1]) $2PbO,PbCO_3,3PbCrO_4$. — *Beresowit.* — Dunkelrote undeutliche Kristalle, die aber vollkommen nach einer Richtung spalten. Bruch eben. Aeußerlich dem Melanochroit [S. 621] ähnlich. D^{12}. 6.69. Doppelbrechend; dichroitisch. Spratzt und zerspringt beim Erhitzen, wird dunkler. Das vollständig geschm. nimmt beim Erkalten die alte Farbe wieder an. — Gef. 79.36 (79.24) % PbO, 2.46 CO_2, 17.93 (17.93) CrO_3 (ber. 79.50, 2.62, 17.88). J. SAMOILOW (*Bull. soc. nat. Moscou* **11**, (1897) No. 2, 190; *Bull. soc. franç. minér.* **21**, (1898) 180; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 519).

a[2]) $PbO,2PbCO_3,2PbCrO_4$. — Erhitzen von 6.915 g K_2CO_3 in 90.21 ccm Lsg. mit 4.0378 g $PbCrO_4$ 3 Tage auf 100° am Rückflußkühler. In der Lsg. treten an Stelle von 0.905 g K_2CO_3 die ihnen entsprechenden 1.2739 g K_2CrO_4. Aus K_2CrO_4 und $PbCO_3$ entsteht $PbCrO_4$. — Rubinroter Nd., nach L. DUPARC aus mkr. rhombischen Kristallen. — Gef. 78.5 % PbO, 3.87 CO_2, 17.54 CrO_3, Summe 99.91. H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 183).

a[3]) *Normal* [?]. — Entsteht neben $PbCrO_4$ [S. 624], wenn K_2CO_3 im K_2CrO_4 ist. — Weiße stark schillernde Schuppen aus kleinen Prismen, die zu einem regelmäßigen sechsstrahligen Stern kreuzförmig durcheinander gewachsen sind, und bei kräftiger Bewegung der Fl., in der sie aufgeschwemmt sind, zu einem silberweißen perlmutterglänzenden Pulver zerfallen. Verd. KOH macht sie etwas undurchsichtig und gibt einen weißen Nd. in einer gelben Fl. Sehr verd. HNO_3 läßt unter Entw. von CO_2 gelbes $PbCrO_4$ zurück. A. DREVERMANN (*Ann.* **89**, (1854) 40).

b) *Chrom(3)-bleioxalate. Oxalato-Chromiate.* b[1]) $Cr_2Pb_3(C_2O_4)_6,15H_2O$. *Blei-3-Oxalato-Chromiat.* $Pb_3[Cr(C_2O_4)_3]_2,15H_2O$. — Aus der Lsg. von blauem $K_3Cr(C_2O_4)_3$ [III, 1, 647] durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Blaugrauer Nd. Bei 100° kein Gew.-Verlust. Das frisch gefällte löst sich in sd. $Cr_2(C_2O_4)_3$-Lsg. und scheidet sich beim Erkalten unverändert aus. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1843**); auch bei BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. Aufl., Dresden u. Leipz. **1845**, III, 1086).

b[2]) $Cr_2Pb_3(OH)_4(C_2O_4)_4,xH_2O$. *Blei-2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiat.* $Pb_3[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2],xH_2O$. *Trans-Verb.* — Aus der Lsg. von 5 g trans-Kaliumdioxalatohydroxoaquochromiat in 100 ccm W. durch festes $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Absaugen, Waschen, Trocknen. Ausbeute 5.5 g. Rotes Filtrat sauer. — Hellgrüner Nd. Verd. HNO_3 gibt rotes Diaquochromiat. — Nicht analysiert. A. WERNER mit H. SURBER (*Ann.* **406**, (1914) 321).

b[3]) $Cr_2Pb(C_2O_4)_4,4H_2O$. *Blei-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat.* $Pb[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2],xH_2O$. *Trans-Verb.* — Fällen der Lsg. des grünen trans-dihydroxodioxalatochromiat in stark verd. HNO_3 durch starke HNO_3. — Rot. — Nicht analysiert. WERNER mit SURBER (304).

c) *Chrom(3)-bleitartrat.* — Blaues Kaliumchrom(3)-tartrat fällt aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ein blaugrünes Pulver. BERLIN.

d) *Chrombleicyanide.* d[1]) *Chromobleicyanid.* — Salz der Chromocyanwasserstoffsäure. — $K_4Cr(CN)_6$ gibt mit Bleisalzen einen gelben ziemlich beständigen Nd. A. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 197).

d[2]) *Chromibleicyanide.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — $K_3Cr(CN)_6$ gibt mit Bleisalzen einen weißen Nd., der trocken hellblaugrau ist, BERZELIUS (*Lehrb.* **1845**, III, 1075); fällt $Pb(NO_3)_2$ nicht, wohl aber Bleiessig weiß, BÖCKMANN bei LIEBIG (*Chim. org.* I, 174); liefert [wohl mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$] eine gelbe Lsg., die beim Abdunsten (selbst) bei 50°) viel HCN entweichen läßt, grün wird und ein grauweißes in W. unl. Pulver abscheidet, KAISER; fällt in keinem Verhältnis 0.1 n. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$

mit einigen Tropfen Essigsäure. FR. VAN DYKE CRUSER (*The insoluble Chromicyanides, Dissert.. Columbia Univ., New York* **1906**, 27); mit E. H. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1141).

β) *Normal.* $Pb_3Cr_2(CN)_{12},30H_2O$. — Ist jedenfalls in der gelben Lsg. unter α) enthalten. KAISER. — Man tropft verd. H_2SO_4 langsam unter Abkühlen und stetem Rühren zu stets stark überschüssigem γ³), das in W. fein verteilt ist, wobei Geruch nach HCN und Rotwerden der Fl. nicht auftreten dürfen, setzt A. zur gelben Lsg. und wäscht den sich schnell absetzenden Nd. mit Ae. — Gelbes Pulver. Sll. in W. klar, nach einigem Stehen an der Luft unter Hinterlassung eines gelben Rückstands und Entw. von HCN. Die Lsg. zers. sich bei 50° nicht. Verd. H_2SO_4 zers. in einiger Zeit. RÖLCKE (31).

		RÖLCKE.			
Pb	39.34	39.41		39.40	
Cr	6.61	6.71		6.74	
CN	19.81		19.78		19.77
H_2O	34.24				
$Pb_3Cr_2(CN)_{12},30H_2O$	100.00				

γ) *Basisch.* γ¹) *Allgemeines.* — Es bestehen wohl mehrere basische Salze. Denn das Filtrat von γ²) gibt mit NH_3 oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ immer wieder neue Cr-haltige Ndd. Die Ndd. sind mitunter ll. in überschüssiger Bleilsg., mitunter unl.; die Filtrate werden durch Verd. mit W. gefällt oder nicht. A. KAISER (*Ann., Suppl.* **3**, (1864/5) 168). Die Verb. γ³) ist jedenfalls die einzige. γ²) war wahrscheinlich durch $PbCO_3$ und basisches Acetat verunreinigt. Letzteres war wohl auch der Hauptbestandteil der von KAISER in den Filtraten erhaltenen Ndd. C. RÖLCKE (*Beitrag zur Kenntnis der Salze der Chromidcyanwasserstoffsäure, Dissert., Berlin* **1896**, 31, 29).

γ²) $9Pb(OH)_2,Pb_3Cr_2(CN)_{12}$ [?]. — Man setzt zu der gelben Lsg. unter α) eine Mischung von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und NH_3. — Ll. in NaOH und HNO_3. — Gef. in 1.205 g: 0.7969 g $Pb(OH)_2$ u. 0.4060 g $Pb_3Cr_2(CN)_{12}$, Summe 1.2029 g, also Pb im $Pb(OH)_2$: Pb im $Pb_3Cr_2(CN)_{12}$ = 8.5 : 3 oder 3 : 1 mit etwas beigemengtem 2 : 1. KAISER.

γ³) $5PbO,Pb_3Cr_2(CN)_{12}$. — 1. Man beschickt einen ziemlich geräumigen Rundkolben zur Hälfte mit $K_3Cr(CN)_6$-Lsg., verschließt durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Hahntrichter, an dessen Stiel ein Hahnrohr angesetzt ist, und einem bis nahe zum Boden gehenden Hahnrohr, pumpt luftleer, läßt durch Asbest ein Gemisch von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und NH_3 zutropfen, saugt die durch $K_3Cr(CN)_6$ noch deutlich gelb gefärbte Fl. unter Nachtreten CO_2-freier Luft von dem sich schnell absetzenden Nd. ab, pumpt luftleer, schüttelt tüchtig mit ausgekochtem W., wiederholt dies und trocknet bei 50°. Dabei tritt Geruch nach HCN nicht auf. — 2. Nach (1) mit weniger NH_3 und mehr $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Gelblichweißes feines Pulver. L. in NaOH gelb; die Lsg. zers. sich in kurzer Zeit völlig. Ll. in Säuren. RÖLCKE (29).

		RÖLCKE.	
		nach (1)	(2)
Pb	76.91	76.85	76.83
O	3.72		
Cr	4.85	4.90	4.97
CN	14.52	14.42	14.50
$Pb_8O_5Cr_2(CN)_{12}$	100.00		

e) *Chromibleirhodanide. Basisch.* e¹) $Cr_2Pb_7(OH)_8(SCN)_{12},4H_2O$. — Die von ROESLER mit $8H_2O$ angegebene Zus. ist, auch nach seiner Berechnung, falsch. PETERS. — Man fällt $K_3Cr(SCN)_6$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$, bringt den Nd. sofort (bei längerm Stehen in der Mutterlauge wird er gelb) auf Fließpapier, preßt wiederholt

und trocknet über H_2SO_4. — Rosenroter Nd. Bei 90° nicht wasserfrei; über 90° zers. K. W. nimmt unter Gelbfärbung des Rückstands $Pb(SCN)_2$ auf [s. unter β)]. KOH verdrängt das Pb und löst es als Plumbit. H_2S fällt aus der wss. Aufschwemmung PbS und liefert eine tief weinrote Lsg. von $Cr(SCN)_3$. — Gef. 4.12 % Cr, 59.07 Pb, 15.51 S (ber. 4.26, 59.00, 15.62). J. Roesler (*Ann.* **141**, (1867) 193).

e²) $CrPb_3(OH)_4(SCN)_5,{}^1/_2H_2O$. — Die von Roesler mit $2\,{}^1/_2H_2O$ angegebene Zus. ist falsch. Peters. — Man digeriert α) mit k. W., bis kein Pb mehr sich löst, und trocknet. — Orangegelb. W. verändert bis 80° nicht, zers. beim Kochen völlig zu $Pb(SCN)_2$, das aus der Lsg. krist. — Gef. 5.06 % Cr, 59.57 Pb, 15.15 S (ber. 5.05, 59.66, 15.37). Roesler (194).

f) *Bleinitrat-Bleichromicyanid (?).* — Konnte wie Bleinitrat-Kaliumferricyanid nicht erhalten werden. Rölcke (33).

g) *Bleichromat mit Thioharnstoff (?).* — Konnte nicht erhalten werden. V. J. Meyer (*Dissert., Berlin* **1905**); A. Rosenheim u. V. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 18).

III. Blei und Chrom mit den übrigen Metallen. A. *Mit Kalium.* A¹. *Chromate.* a) *Basisch.* $K_2CrO_4,2PbO,PbCrO_4$. — 1. Man trägt $PbCrO_4$ in geschm. KNO_3 ein und erhitzt kurze Zeit. [Ueber die daneben entstandenen Verbb. siehe bei $PbO,PbCrO_4$, S. 620.] — 2. Mehrstündiges Schm. eines Gemenges von K_2CrO_4 und $PbO,PbCrO_4$ mit KNO_3. — Orangefarbene grade Prismen mit rechteckiger Basis. Verd. Säuren führen in $PbCrO_4$ über. M. Lachaud u. C. Lepierre (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1036).

b) *Normal.* b¹) *Verschiedenes.* — K_2CrO_4 und $PbCrO_4$ verbinden sich unmittelbar nur zu $K_2Pb(CrO_4)_2$. Barre. — Potential von Pb gegen die Aufschwemmung von $PbCrO_4$ in 0.05/2 Mol./l K_2CrO_4 + 0.536 Volt. Cl. Immerwahr (*Dissert., Breslau* **1900**; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 480).

b²) $K_2Pb_2(CrO_4)_3,H_2O$. — Die folgenden Prodd. entsprechen dieser Formel sehr nahe. — 1. Man dampft über 2 g fein zerriebenem $PbCrO_4$ 30 ccm n. $KC_2H_3O_2$ auf dem Wasserbade ab, wobei das $PbCrO_4$ aufschwillt, sich dann orange und schließlich zitronengelb färbt, nimmt den erkalteten Rückstand mit k. W. auf, filtriert und wäscht, bis das Filtrat bleifrei ist. Trocknen bei 120°. M. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 229 [II]). — 2. Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (in 10 ccm 1.5158 g $PbSO_4$) mit dem gleichen Vol. K_2CrO_4-Lsg. (in 1 l 50 g CrO_3) und dampft Nd. samt Mutterlauge zur Trockne. Prod. wie nach (1). Gröger (II). — 3. Man fällt die K_2CrO_4-Lsg. mit dem halben Vol. der $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Nahezu dieselbe Zus. wie (1). — Schön gelb. — Gef. nach (1) 12.21% K_2O, 52.65 PbO, 33.42 CrO_3, 1.64 H_2O. Gröger (II).

b³) $K_2Pb(CrO_4)_2$. — 1. Aus K_2CrO_4-Lsg. und $PbCrO_4$. M. Barre (*Compt. rend.* **158**, (1914) 497). — 2. Beim Schm. von $PbCrO_2$ mit KNO_3 neben $PbO,PbCrO_4$ [S. 620]. Étard bei L. Bourgeois (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 188; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 883; Fußnoten); Lachaud u. Lepierre. — 3. Allein leicht durch Eintragen eines Gemenges von 100 g K_2CrO_4 und 60 g $PbCrO_4$ in 900 g schm. KNO_3 und dreistündiges Erhitzen. Lachaud u. Lepierre. — 4. Man schüttelt 50 ccm k. fast gesättigte K_2CrO_4-Lsg. mit 10 ccm konz. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., saugt den voluminösen Nd. auf gehärtetem Filter ab, streicht auf porösen Thon auf und läßt an der Luft trocknen. $Pb(NO_3)_2$ in konz. Lsg. liefert die Verb. im Gemenge mit $Pb(OH)(NO_3)$. M. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 192).

Gelbe hexagonale jodoformähnliche Blättchen. ÉTARD; LACHAUD u. LEPIERRE. Mattgelber amorpher Nd. mit schwachem Stich ins Orange. Schm. im Tiegel über der Bunsenflamme. K. W. löst ohne wesentliche Aenderung der Farbe K_2CrO_4, anfangs schnell, später langsamer. Auch beim Laugen der gepulverten Schmelze mit W. bleibt gelbes $PbCrO_4$ zurück. GRÖGER. — W. zers., weniger mit steigender Temp. Beständig bei folgenden Konzz. (in 100 T. W.):

t°	10	27.5	37.5	50	70	100
K_2CrO_4	8.950	8.077	7.629	7.150	6.145	4.940

BARRE. — Unl. in W. und A. Verd. Säuren spalten $PbCrO_4$ ab. LACHAUD u. LEPIERRE. — Gef. nach (1) 62.95% $PbCrO_4$, 29.10 Cr_2O_3 (ber. 62.47, 29.38), 0.21 H_2O. BARRE. Gef. nach (4) 23.23% K_2O, 35.26 PbO, 40.49 CrO_3, mit beigemengten 1.10% $KC_2H_3O_2$. Nach dessen Abzug ist $K_2O : PbO : CrO_3 = 1.277 : 1 : 2.279$. GRÖGER.

A[2]. *Kaliumbleichromicyanid (?).* — Beim Arbeiten wie zur Darst. von Kaliumbleiferricyanid treten Zerss. auf. RÖLCKE (33).

B. *Lithiumbleichromat.* $Li_2Pb(CrO_4)_2$. — 1. Entsteht wie die K-Verb. nach (1), aber in kleiner Menge, weil sich das $LiNO_3$ allmählich zers. — 2. Man erhitzt frisch gefälltes $PbCrO_4$ mit sehr konz. neutraler Li_2CrO_4-Lsg. 8 Stdn. auf 140° im geschlossenen Rohr. — Mkr. hexagonale Blättchen. LACHAUD u. LEPIERRE (1037).

Eine orangefarbene *basische* Verb. konnte nicht erhalten werden. Benutzt man ein Bad aus geschm. KNO_3 oder $NaNO_3$, so entstehen immer K- oder Na-*Doppelsalze*, von denen reine Verbb. sich nicht trennen lassen. LACHAUD u. LEPIERRE (1037).

C. *Natriumbleichromate.* a) *Basisch.* $Na_2CrO_4,2PbO,PbCrO_4$. — Entsteht wie die K-Verb., aber in kleiner Menge. Zur Reinigung nach der D. ist NaCl-Lsg. besser als W. geeignet. Oder man schm. mehrmals mit KNO_3 um. — Orangefarbene mkr. schiefe Prismen. LACHAUD u. LEPIERRE (1037).

b) *Normal.* $Na_2Pb(CrO_4)_2$. — Darst. wie nach (1) und (2) bei der K-Verb. — Gelbe grade Prismen, selten hexagonale Blättchen. L. in W. [Druckfehler für unl.?] LACHAUD u. LEPIERRE (1036).

D. *Barium-(Strontium-, Calcium-)bleichromate [?].* — Wenn die Darst. wie die der Alkaliverbb. gelingt, dürfte sie schwieriger sein. LACHAUD u. LEPIERRE (1038).

Blei und Wolfram.

A. *Wolframblei.* — 1. Aus den Einzelmetallen entstehen keine Legierungen. F. A. BERNOULLI (*Pogg.* **111**, (1860) 573). Man zerstäubt und läßt die geschm. Metalle vor der Austrittsöffnung des Düsenkopfes oder beim Aufprallen auf eine Unterlage sich mischen. H. LEIBER (*D. R.-P.* 251262, 9. 1. 1912). Pb und W liefern in jedem Mischungsverhältnis gleichförmige Legierungen, wenn ihnen vor dem Zusammenschm. etwas Fe (zweckmäßig fein verteilt) beigemengt wird. H. FALKENBERG (*D. R.-P.* 299052, 23. 5. 1914). Die plastische M. aus den kolloiden Metallen wird kristallinisch gemacht. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 186980, 28. 4. 1906). — 2. WO_3 wird mit Pb im Kohlentiegel heftig geglüht. DE LUYART. — 3. Man reduziert das Gemisch von WO_3 mit PbO, BERNOULLI; durch Al. Man mischt die Oxyde mit Al-Pulver und -Gries und verwendet das Gemenge für sich oder rührt es mit $^1/_3$ Vol. fl. Luft oder mit A. zu einem dicken Brei an, preßt in einen Chamottetiegel, läßt teilweise trocknen, stellt durch Einpressen von Metallstäben Kanäle in der M. her und zündet. Zweckmäßig

wird durch Zusatz eines Flußmittels (z. B. $CaFl_2$) die Rk. gemäßigt. A. STAVENHAGEN u. E. SCHUCHARD (*Ber.* 35, (1902) 910). [Vgl. A. STAVENHAGEN (*Ber.* 32, (1899) 1513, 3064).] — Nach (2) dunkelbraun, wenig glänzend, schwammig, sehr dehnbar. DE LUYART. Schwer schmelzbar. BERNOULLI.

B. *Bleiwolframate.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Die Unters. des *Systems PbO-WO_3* wird durch die große Flüchtigkeit des WO_3 unsicher. — Das *System PbO-$PbWO_4$* ergibt die Verbb. Pb_2WO_5 und $PbWO_4$. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 161, 162). [Näheres bei den einzelnen Verbb.] — Bleiwolframate entstehen durch Erhitzen von $PbSO_4$ oder $PbCO_3$ mit WO_3 oder Alkaliwolframat oder Kochen mit Wolframatlsg. unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck. F. G. SPILSBURY (*Engl. P.* 1382, 19. 6. 1858).

b) Pb_2WO_5. — Aus den Schmelzen PbO-$PbWO_4$ bei 82.5 bis 46 Mol.-% PbO. Bei mehr PbO wird dieses, bei weniger $PbWO_4$ abgeschieden. — Zeigt keine polymorphen Umwandlungen. Schm. bei 899°. GERMS; JAEGER u. GERMS (162).

c) $PbWO_4$. *Normal.* — Die von LEFORT erhaltene Verb. hat nicht diese Zus. [Siehe e).] PETERS. — Natürlich als *Stolzit* (*Wolframbleierz, Scheelbleierz*) und als *Raspit.* [Name von FOULLON vorgeschlagen.]

1. Fällen von $H_6W_4O_{15}$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in verd. Lsgg. (über konz. s. unter $PbO,4WO_3,5H_2O$). Trocknen an der Luft und Glühen des 0.88 % H_2O enthaltenden Nd. C. FRIEDHEIM (*Ueber die Konstit. der Metawolframsäure und ihrer Salze, Dissert., Freiburg* [Berlin] 1882, 16). — 2. Fällen einer Pb-Lsg. [vgl. unter e)] mit K_2WO_4, ANTHON (*J. prakt. Chem.* 9, (1836) 342); von wss. Na_2WO_4 oder einer sd. essigsauer gemachten Lsg. von WO_3 in verd. NH_3 durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. GERMS; JAEGER u. GERMS (163). — 3. Die aus 10 T. Na_2WO_4 und 47 T. $PbCl_2$ [gleichen Mol., W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 307)] im verschlossenen Tiegel erhaltene dunkelgrüne Schmelze weist nach dem Erkalten in Höhlungen Kristalle der Verb. auf. MANROSS (*Ann.* 82, (1852) 357). Man schm. 1 T. Na_2WO_4 mit 1.5 T. $PbCl_2$ und 2 T. NaCl in einem Porzellantiegel, der unter Ausfütterung mit MgO in einem hessischen Tiegel steht, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 142).

Dimorph. *Stolzit* ist tetragonal pyramidal. 1 : 1.5667. Kleine bipyramidal ausgebildete Kristalle von n{111} vorherrschend, m{110}, v{112}, c{001} e{102}; (111) : $(1\bar{1}1)$ = *48° 35′; (111) : $(11\bar{1})$ = 131° 25′; (112) : $(1\bar{1}2)$ = 63° 19′. Brechungsindices ω = 2.2685, ε = 2.182, Na. Beim Stolzit von Marianna de Itacolumy tritt n{111} zurück; sonst {101} {001} rauh, mit Aetzfiguren. Bau zonal. W. FLORENCE (*C.-B. Miner.* 1903, 725; Z. *Kryst.* 41, (1906) 648). *Raspit* ist monoklin prismatisch. 1.3353 : 1 : 1.1112; β = 107° 41′. Kleine nach c{001} tafelige Kristalle mit a{100}, e{$\bar{1}$01}, p{122}, d{011}. (100) : (001) = 72° 23′; (001) : (011) = 46° 43′; (001) : ($\bar{1}$01) = 46° 29′; (100) : (122) = 63° 40′; (001) : (122) = 45° 12′; (122) : (122) = 83° 22′. Sehr vollkommen spaltbar nach {100}. Ebene der optischen Achsen {010}. C. HLAWATSCH (*Ann. Hofmus.* 12, (1896) 33 [I]; *Z. Kryst.* 29, (1898) 130, 137 [II]; *C.-B. Miner.* 1905, 422 [III]). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 395). *Stolzit* bildet dick tafelige oder meist sehr spitze pyramidale, fast spindelförmige oder kurz säulenförmige Kriställchen, einzeln oder knospenförmig und kugelig angeordnet. D. 7.87 bis 8.47. Härte 2.75 bis 3. Farblos, bräunlich-weiß, gelb, grau, braun, grün, rot; durchsichtig oder durchscheinend; fettglänzend. KOBELL (*Schw.* 64, (1832) 410); A. LÉVY (*Ann. Phil.* 28, (1826) 364; *Pogg.* 8, (1826) 513; *Descrip. d'une Collection* 1837, II, 473); F. C. NAUMANN (*Pogg.* 34, (1835) 373); KERNDT (*J. prakt. Chem.* 42, (1847) 113; *Phil. Mag.* [3] 31, (1847) 253); HUSSAK (*C.-B. Miner.* 1903, 723); HLAWATSCH. Stolzit aus dem Kupferbergwerk von Bena de Padru bei Ozieri (Sassari): D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) II, 43). *Raspit* bildet dicke Täfelchen oder Säulen; ist wachs- oder gelblichbraun; hat Härte 2.5 bis 3. HLAWATSCH (I; II, 137). — Nach (3) farblose stark glänzende durchsichtige tetragonale Pyramiden mit vorwiegend n{111}, D. 8.235, MANROSS; künstliche Stolzitkristalle. MICHEL. Nach (2) Pulver, das beim Erhitzen grau, dann gelblich wird, in Rotglut schm. und

beim Erkalten kristallinisch erstarrt. ANTHON. Geht durch Schm. mit Na_2WO_4 in ein sandig-kristallinisches Pulver über. ZETTNOW (*Pogg.* **130**, (1867) 240). Kristalle durch Sublimation aus der Schmelze mit der zehnfachen Menge Gemisch von 1 T. KCl und 2 NaCl. H. TRAUBE (*C.-B. Miner.* **1901**, 679).

Schm. bei 1125°, ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] **22**, (1913) I, 519); bei 1123° unter geringer Wärmetönung und erstarrt zu einer grauweißen kristallinischen M. Unterkühlung beim Abkühlen etwa 2°. Latente Schmelzwärme geringer als bei $PbMoO_4$. Bei 877° geht die β-Form (auch bei Ggw. von PbO) reversibel in die bei niedern Tempp. beständige α-Form über, unter sehr geringer Wärmetönung. Die Umwandlung wird durch $PbSO_4$ schärfer, durch $PbMoO_4$ und $PbCrO_4$ gänzlich verwischt. GERMS; JAEGER u. GERMS (163).

Stolzit schm. vor dem Lötrohr unter Beschlag der Kohle mit PbO und erstarrt beim Erkalten zu einer dunklen kristallinischen Kugel. Gibt mit Na_2CO_3 auf Kohle Bleikörner; mit Phosphorsalz in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein blaues Glas; mit $Na_2B_4O_7$ in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein gelbliches, nach dem Erkalten graues, undurchsichtiges Glas; bei längerm Schm. mit $Na_2B_4O_7$ unter Verflüchtigung des Pb ein klares dunkelrotes. L. in KOH; in HNO_3 unter Abscheidung von WO_3. — Das nach (2) ist unl. in W. und k. HNO_3, l. in KOH. ANTHON.

			FRIEDHEIM. nach (1)	ANTHON. (2)	GERMS.	MANROSS. (3)
PbO	223	49.01	48.83	48.4	48.96	46.65
WO_3	232	50.99	51.04	51.6	50.85	53.35
PbO,WO_3	455	100.00	99.87	100.0	99.81	100.00

	LAMPADIUS.	KERNDT.	TREADWELL. I.	TREADWELL. II.	FLORENCE.
PbO	48.25	45.99	47.44	48.32	47.78
WO_3	51.75	51.74	51.34	49.06	50.92
PbO,WO_3	100.00	99.58	99.56	98.81	100.11

Stolzit von Zinnwald, LAMPADIUS (*Schw.* **31**, (1821) 254); ebendaher, Summe mit 1.38% CaO und 0.47 MnO + FeO, KERNDT. — I. *Stolzit* von Broken Hill, Summe mit 0.78 MnO (Spur MgO); II. *Raspit* von Broken Hill, Summe mit 1.43 MnO + Fe_2O_3. F. P. TREADWELL bei HLAWATSCH (II, 137, 139). — Stolzit von Marianna de Itacolumy, Minas Geraës (Brasilien), schwefelgelb bis orangerot; D. 8.305; Summe mit 0.92 CaO, 0.19 MgO, 0.30 Al_2O_3 + Fe_2O_3. FLORENCE.

Ueber natürliches $PbWO_4$ mit erheblichen Mengen $CaWO_4$ s. unter J. [S. 646].

d) $11PbO,12WO_3,H_2O$ [?]. *Basisches Bleiparawolframat.* — Ist die Formel der auf 200° erhitzten Verb. g, α). A. LAURENT (*Compt. rend.* **29**, (1849) 160; *J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 236).

e) $3PbO,4WO_3$. — Man gießt $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in Na_2WO_4-Lsg. (konz. oder verd.), wäscht mit W., dem etwas A. zugesetzt werden kann, und trocknet über H_2SO_4 und CaO [oder durch Erhitzen, P.?]. Bei Verw. von $Pb(NO_3)_2$ bildet sich leicht ein saureres Wolframat. — Weißer amorpher Nd. Luftbeständig. Erhitzen verändert die Farbe nicht und schm. nicht. L. in etwa 4000 T. W. bei 15°. J. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 350 [I]).

		LEFORT.	
PbO	42.00	41.26	41.84
WO_3	58.00	58.74	58.16
$3PbO,4WO_3$	100.00	100.00	100.00

LEFORT gibt die Formel c). Damit stimmen aber weder seine gef. [PbO wohl aus dem Unterschied] noch seine ber. Zahlen. Sie führen vielmehr zur Zus. e) (ber. 41.89% PbO, 58.11 WO_3). [Aehnliches gilt übrigens für sein „normales" Bariumwolframat.] Es ist zweifelhaft, ob LEFORT den über H_2SO_4 und CaO getrockneten oder auf höhere Temp. erhitzten Nd. analysierte. Er führt erst die Zahlen an und sagt dann, daß die Verb. „bei erhöhter Temp." vollständig entwässert werde. PETERS.

f) $PbO,2WO_3,2H_2O$. *Diwolframat.* — Aus $Na_2W_2O_7$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Der Nd., der zunächst wie e) aussieht, wird im Trockenschrank oder auf dem Wasserbade dichter. — Harte, etwas durchscheinende M. Wird beim Erhitzen unter Verlust des H_2O lilafarben, schm. bei Rotglut. L. in etwa 80 T. W. von 15°. LEFORT (I, 351).

		LEFORT.	
PbO	30.85	30.24	30.15
WO_3	64.17	65.16	65.47
H_2O	4.98	4.60	4.38
$PbO,2WO_3,2H_2O$	100.00	100.00	100.00

g) $3PbO,7WO_3,xH_2O$. *Bleiparawolframat.* α) *Wasserfrei.* — Glühen von γ). BERZELIUS; LOTZ. — Schwefelgelb, beim Erhitzen dunkelgelb. L. in HNO_3 bis auf einen geringen Rest. LOTZ. — Gef. 28.58% PbO, BERZELIUS; 28.5 (ber. 27.7), LAURENT; 30.21, 29.66 (ber. 29.18). LOTZ.

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Siehe γ).

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Aus Bleisalzen und $3(NH_4)_2O,7WO_3,6H_2O$, BERZELIUS [bei ihm kein H_2O-Gehalt]; Waschen durch Dekantieren. Trocknen des flockigen Nd., der später pulvrig wird, an der Luft. W. LOTZ (*Ann.* **91**, (1854) 65). — Weißes Pulver. BERZELIUS; LOTZ. Bei 100° gehen 7 Mol. H_2O (gef. 4.82%, ber. 5.09) fort. Unl. in W. [auch BERZELIUS], auch in sehr wenig HNO_3 enthaltendem. L. in NaOH und in sd. H_3PO_4. Unl. in $(NH_4)_6W_7O_{24}$ und in $Pb(NO_3)_2$. — Gef. 7.37% H_2O (ber. 7.27). LOTZ.

h) $PbO,3WO_3,2H_2O$. — Man mischt (in konz. oder verd. Lsgg.) $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und etwas überschüssiges $Na_2O,3WO_3$, filtriert den reichlichen pulvrigen weißen Nd., wäscht nur ein- oder zweimal mit k. W., formt Kügelchen, bringt sie auf mehrere Lagen Fließpapier im Trockenschrank und entfernt die letzten Reste Mutterlauge durch Verreiben in dünnem A. Trocknen auf dem Wasserbade. — Weißes Pulver. Erhitzen färbt etwas grau, schm. nicht. W. löst wenig, zers. etwas. J. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, (1879) 489; *Compt. rend.* **88**, (1879) 798).

		LEFORT.	
PbO	22.93	(23.29)	(23.58)
WO_3	72.88	71.97	72.53
H_2O	4.19	4.74	3.89
$PbO,3WO_3,2H_2O$	100.00	100.00	100.00

PbO aus dem Unterschied. LEFORT (474).

i) $PbO,4WO_3,xH_2O$. *Bleimetawolframat* (?). α) *Allgemeines.* — Ist durch Absättigen von $H_2W_4O_{13}$ mit PbO oder durch Umsetzung von Alkalimetawolframaten mit l. Bleisalzen nicht zu erhalten. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 252).

β) *Wasserfrei.* — Glühen von γ). C. SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 318).

γ) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Ist wohl $PbH_2W_4O_{14},4H_2O$. FRIEDHEIM (21). — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. [$Pb(NO_3)_2$ gibt Verb. C., S. 644] und Metawolframsäure oder ihren Salzen. Trocknen an der Luft. SCHEIBLER. — Aus verd. Lsgg. entsteht $PbWO_4$ [S. 641]. Man fällt $3H_2O,4WO_3$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in konz. Lsgg., löst den beim Erkalten entstehenden Kristallbrei durch anhaltendes Kochen mit sehr viel W., läßt krist. und preßt zwischen Fließpapier. Die Verb. scheidet sich sehr langsam ab. Ausbeute sehr klein. FRIEDHEIM (17). — Weiße Flocken. SCHEIBLER. Feine Nadeln. Verwittert an der Luft sehr langsam. Verliert

über H_2SO_4 3.03% H_2O. FRIEDHEIM. L. in h. HNO_3. SCHEIBLER. In Lsg. durch H_2S zers. FRIEDHEIM.

			SCHEIBLER.	FRIEDHEIM.
PbO	223	17.97		17.45
$4WO_3$	928	74.78		75.22
$5H_2O$	90	7.25	7.85	
$PbO,4WO_3,5H_2O$	1241	100.00		

δ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Auf die angegebene Art entsteht eine Doppelverb. mit $Pb(NO_3)_2$, FRIEDHEIM (17), die Verb. C. ROSENHEIM u. KOHN. — Man fällt konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch $(NH_4)_2W_4O_{13}$, löst den Kristallbrei in viel W., läßt freiwillig verdunsten, krist. um und trocknet neben $CaCl_2$. Verd. Bleilsgg. liefern einen weißen Nd. — Seidenglänzende lange feine Nadeln. Ll. in HNO_3. — Gef. 9.18% H_2O (ber. 8.58), verunreinigt mit $Pb(NO_3)_2$. [Siehe C.] LOTZ (74).

C. *Bleinitratwolframat.* $Pb(NO_3)_2,PbW_4O_{13},10H_2O$. — Ist die LOTZ'sche Verb. B, i, δ) [s. bei dieser]. — Aus Natriummetawolframat und $Pb(NO_3)_2$ sind weiße feine Nadeln zu erhalten. [Zus. nicht angegeben.] FORCHER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **44**, (1862) 180). — Versetzen von wss. Alkalimetawolframat mit der äq. Menge $Pb(NO_3)_2$. — Seidenglänzende wl. Nadeln. Bei 110° entweichen 7 Mol. H_2O (gef. 8.1% = 7.2 Mol.). ROSENHEIM u. KOHN.

		ROSENHEIM u. KOHN.		
Pb	24.91	24.67		24.61
NO_3	7.46			
W_4O_{13}	56.80	56.03		56.89
H_2O	10.83		11.18	
$Pb_2(NO_3)_2W_4O_{13},10H_2O$	100.00			

D. *Blei, Wolfram und Schwefel.* a) *Bleisulfowolframate.* a¹) $PbWS_4$. — K_2WS_4 gibt mit Bleisalzen einen dunkelbraunen, bald fast schwarz werdenden Nd. BERZELIUS.

a²) $PbWO_2S_2$ [?]. — Der aus Bleilsgg. durch $K_2WO_2S_2$ fallende Nd. ist schmutzig braungelb. BERZELIUS.

b) *Bleisulfatwolframat.* — $PbSO_4$ und $PbWO_4$ sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Eutektikum bei 51 Mol.-% $PbWO_4$ und 995°. Mit ihm sind im Gleichgew. Mischkristalle mit 37 Mol.-% β-$PbSO_4$ und mit 7 Mol.-% β-$PbWO_4$. Ihre Zus. ändert sich mit sinkender Temp.: Bei 875° geht unter beträchtlicher Wärmeentw. β- in α-$PbSO_4$ über (sodaß ein Dreiphasengleichgew. entsteht zwischen β-$PbWO_4$-Kristallen mit 10 Mol.-% $PbSO_4$, β-$PbSO_4$-Kristallen mit etwa 5 Mol.-% $PbWO_4$ und α-$PbSO_4$-Kristallen mit etwa 6 Mol.-% $PbWO_4$, bei 859° unter geringerer Wärmetönung β- in α-$PbWO_4$, viel schärfer als beim reinen $PbWO_4$. Die übrigen Wärmetönungen sind klein. H. C. GERMS (*Dissert.*, *Groningen* **1917**); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1921) 166).

E. *Bleiperjodatwolframat.* — $5Na_2O,J_2O_7,12WO_3$ [III, 1, 822] liefert mit Bleisalzen sofort einen weißen Nd. ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 60).

F. *Bleiphosphorwolframate.* a) $2PbO,P_2O_5,12WO_3,6H_2O$. *Bleiphosphortrimetawolframat.* — Aus $P_2O_5,12WO_3,45H_2O$ oder $2Na_2O,P_2O_5,12WO_3,18H_2O$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Man gießt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in die verd. sd. Lsg. der Säure, bis der zunächst fallende weiße Nd. sich beim Kochen nicht mehr löst, und läßt das Filtrat erkalten. — Weißer Nd. aus feinen Nadeln. Unl. in k. Wasser. E. PÉCHARD (*Compt. rend.* **110**, (1890) 757 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 256 [II]).

			Péchard.	
2PbO	446	12.82	12.6	13
P_2O_5	142	4.08	4.2	
$12WO_3$	2784	80.00	80.3	
$6H_2O$	108	3.10	3.5	
$2PbO,P_2O_5,12WO_3,6H_2O$	3480	100.00	100.6	

b) *Salze der Säuren mit 16 Mol.* WO_3. b[1]) [$Pb_5(PW_8O_{29})_2,xH_2O$.] — [Aus der Alkalisalzlsg. durch $Pb(NO_3)_2$.] — Gelblichweißes Pulver. Unl. K_2SO_4 im Ueberschuß liefert neben $PbSO_4$ ein zwl. gut krist. K-Salz. Fr. Kehrmann (*Ann.* **245**, (1888) 47).

b[2]) [$Pb_3(PW_8O_{28})_2,xH_2O$.] — Aus $H_3PW_8O_{28},16H_2O$ durch vorsichtiges Neutralisieren mit PbO oder Eindampfen mit $Pb(NO_3)_2$ in geringem Ueberschuß auf dem Wasserbad. — Gelbe Prismen oder Nadeln. Ll. Viel W. scheidet basisches Salz ab. Kehrmann (46).

c) [$3PbO,P_2O_5,18WO_3,xH_2O$.] — $3H_2O,P_2O_5,18WO_3$, aq. gibt mit $Pb(NO_3)_2$ keinen Nd. — Sechsseitige ll. Tafeln. Zers. sich nicht. F. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 433); F. Kehrmann (mit E. Böhm) (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 425).

d) $2PbO,P_2O_5,20WO_3,6H_2O$ [?]. — Man gießt nicht überschüssiges $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in wss. $2Na_2O,P_2O_5,20WO_3$, löst den voluminösen Nd. in sd. W. und läßt erhalten. — Weiße feine Nadeln. Péchard (II, 235).

			Péchard.	
2PbO	446	8.36	8.2	8.5
P_2O_5	142	2.66	2.6	
$20WO_3$	4640	86.96	87.3	86.5
$6H_2O$	108	2.02	2.1	
$2PbO,P_2O_5,20WO_3,6H_2O$	5336	100.00	100.2	

e) [$3PbO,P_2O_5,24WO_3,xH_2O$.] — Entsprechend c). Kehrmann (mit Böhm) (424).

G. *Bleiborwolframate.* a) $2PbO,B_2O_3,9WO_3,12H_2O$. — Konzentrieren der Lsg. von $PbCO_3$ in k. verd. $2H_2O,B_2O_3,9WO_3,22H_2O$ und Abkühlenlassen. — Stark glänzende und stark brechende monoklin-prismatische Blättchen. Verliert bei 165° 9 Mol. H_2O. Mäßig l. in W. unter Zers. Die Lsg. hat kein hohes spez. Gew. Beim Abkühlen der h. Lsg. scheint sich ein unl. Metawolframat abzuscheiden, während in Lsg. ein Salz mit weniger Pb und mehr W als das ursprüngliche bleibt. Unverändert umkristallisierbar aus einen Tropfen HNO_3 enthaltendem W. (Analyse 1.); bei zweimaligem Krist. (Analysen 2. bis 5.) scheiden sich Flocken (Metawolframat) ab. D. Klein (*Compt. rend.* **93**, (1881) 494; *Bull. soc. chim.* [2] **36**, (1881) 207; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 412).

			Klein.				
			1.	2.	3.	4.	5.
2PbO	446	15.81	14.90	14.10	14.09	14.06	14.23
B_2O_3	70	2.48					
$9WO_3$	2088	74.04	75.22				
$3H_2O$	54	1.91	2.49				
$9H_2O$	162	5.74	6.06	6.13	6.39		6.17
$2PbO,B_2O_3,9WO_3,3+9H_2O$	2820	99.98					

b) *Von anderer Zusammensetzung.* — Beim freiwilligen Verdunsten der gemischten konz. Lsgg. von $Na_2O,B_2O_3,9WO_3,23H_2O$ und $Pb(NO_3)_2$ entstehen stabförmige Kristalle in Gruppen, die durch Umkrist. nicht gereinigt werden können, weil W. sie zers. Klein.

H. *Natriumbleiwolframat.* $4Na_2O,PbO,12WO_3,29H_2O$. — Man setzt zu sd. Lsg. von $5Na_2O,12WO_3$ Bleisalzlsg. bis zur bleibenden Trübung, filtriert schnell, läßt 2 bis 3 Stdn. stehen, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße Nadeln. Schm. bei Glühhitze; erstarrt metallglänzend. C. GONZALEZ (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 53).

				GONZALEZ.		
Na_2O	248	6.56	6.46	6.49	6.55	6.11
PbO	223	5.91	6.15	6.16	6.25	
WO_3	2784	73.71	73.75	73.75	73.92	73.55
H_2O	522	13.82	14.02	13.69		
$4Na_2O,PbO,12WO_3,29H_2O$	3777	100.00	100.38	100.09		

J. *Calciumbleiwolframat.* $CaPb(WO_4)_2$. — *Bleireicher Scheelit,* der in langen und gekrümmten Kristallen neben $PbMoO_4$ von Coquimbo (?) vorkommt, hat 6.37 % CaO, 33.26 PbO, 59.50 WO_3, Summe 99.13. CHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] **6**, (1853) 120; *J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 190).

K. *Bleikieselwolframate.* — Ein saures Salz bildet sich bei überschüssiger Kieselwolframsäure nicht. HNO_3 scheidet aus der Lsg. [von b)?] swl. $Pb(NO_3)_2$ ab. WYROUBOFF.

a) $4PbO,12WO_3,SiO_2,20H_2O$. — Man sättigt w. (auch k.) Lsg. von 1 Mol. $2H_2O,12WO_3,SiO_2,nH_2O$ mit 2 Mol. $PbCO_3$, läßt die Fl., die sich bald trübt, über Nacht stehen und trocknet an der Luft. — Amorph. Bei 100° gehen 18 Mol. H_2O (gef. 7.77 %, ber. 7.91) fort. Swl. in W. und in A. H_2SO_4 zers., selbst in der Wärme, schwierig. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 325).

b) $2PbO,12WO_3,SiO_2,21H_2O$. — Vielleicht entsteht bei niedrigerer Temp. eine Verb. mit mehr H_2O. — Aus der w. Lsg. von a) in einem kleinen Ueberschuß Kieselwolframsäure beim Konz. und Abkühlen bei hoher Zimmertemp. oder beim Verdunsten über H_2SO_4. Bei 30° bis 40° setzt sich dieselbe Verb. ab. — Dicke Kristalle. Monoklin (domatisch?); 1.7963 : 1 : 1.1203; $\beta = 98° 24'$; vorherrschend $\zeta\{33\bar{1}\}$ horizontal stark gestreift, groß c{001}; s{301} ziemlich groß, z{331} und $\omega\{11\bar{1}\}$ untergeordnet. $(\bar{1}11):(001) = 54° 24'$; $(331):(001) = *71° 30'$; $(\bar{3}31):(001) = *79° 12'$; $(30\bar{1}):(001) = *55° 28'$; $(331):(\bar{3}31) = 68° 4'$; $(33\bar{1}):(331) = 61° 44'$. Ziemlich starke negative Doppelbrechung; Achsenebene senkrecht zu {010}; 1. Mittellinie nahezu senkrecht zu {301}. Großer Achsenwinkel. In der Mutterlauge sehr klar und stark glänzend; beim Herausnehmen sofort rissig und matt; an der Luft Zerfall der Kristalle unter Verlust von 11 Mol. H_2O (gef. 5.54 %, ber. 5.39). Bei 100° gehen 14 Mol. H_2O (gef. 6.90 %, ber. 6.87) fort. Ll. in W., A. und Ae. (allgemeine Eigenschaft der normalen Kieselwolframate). WYROUBOFF.

a)		WYROUBOFF.
PbO	21.78	22.86
WO_3,SiO_2	69.43	68.30
H_2O	8.79	8.89
$4PbO,12WO_3,SiO_2,20H_2O$	100.00	100.05

b)		WYROUBOFF.
PbO	12.16	12.18
WO_3,SiO_2	77.54	77.80
H_2O	10.30	10.40
$2PbO,12WO_3,SiO_2,21H_2O$	100.00	100.38

Die für a) gef. Zahlen [deren Summe WYROUBOFF zu 100.03 ber.] sind ungenau, weil $12WO_3,SiO_2$ schwierig abzuspalten und die Verb. swl. in A. ist. WYROUBOFF.

L. *Bleichromatwolframat.* — $PbCrO_4$ und $PbWO_4$ bilden aus Schmelzen Mischkristalle mit einer Mischungslücke. Eutektische Temp. 837°. Die Grenzmischkristalle mit β-$PbWO_4$ enthalten 41 Mol.-% $PbCrO_4$. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1921) 170).

Blei und Molybdän.

A. *Molybdänblei.* — [Aus den Einzelmetallen oder durch Reduktion ihres Oxydgemenges, auch von geschm. $PbMoO_4$ [s. unter B, d, δ] durch C]. Für die Darst. von Pb-Mo auf aluminothermischem Wege gilt dasselbe wie für Pb-W [S. 640]. STAVENHAGEN u. SCHUCHARD. Elektrolysiert man die Schmelze aus 2 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. MoO_3 mit geschm. Pb als Kathode, so nimmt Pb kein Mo auf. L. OTT (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 17). — Pb mit wenig Mo ist weißer als reines Pb, hart und etwas geschmeidig; mit mehr Mo schwarz und spröde. HJELM (*Crell. Ann.* **1790/94**).

B. *Bleimolybdate.* a) *Allgemeines.* — Die Unters. des *Systems PbO-MoO₃* wird durch die große Flüchtigkeit des MoO_3 unsicher. — Das *System PbO-PbMoO₄* ergibt die Verbb. Pb_2MoO_5 und $PbMoO_4$. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* **1917**); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1921) 157, 158). [Näheres bei den einzelnen Verbb.]

b) *Verschiedenes.* — 1. PbS (amorph und krist.) gibt mit Mo-Lsg. unter 3 bis 4 Atm. Druck nicht d), sondern unter Entw. von H_2S durch rötlichgelbes MoS_3 verunreinigtes PbS. Frisch gefälltes amorphes PbS liefert mit Alkalimolybdatlsg. im Extraktionsapp. in 1 Monat Kriställchen von $PbSO_4$ (Anglesit), Mo adsorbiert enthaltendes PbS und etwas PbO; bei Durchleiten von CO_2 Cerussit ($PbCO_3$) statt Anglesit. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **54**, (1915) 339 [II]). — 2. Die Lsg. von $PbCO_3$ in CO_2-W. wird durch Ammoniummolybdat milchig, wohl durch B. von Bleimolybdat. G. BISCHOF (*Lehrb. chem. u. physik. Geol., Bonn* 1855, II, 3, 1980). Es entsteht jedenfalls komplexes Salz. DITTLER (II, 333). Aus der Lsg. von amorphem $PbCO_3$ und MoO_3 in 4%ig. NaOH krist. in CO_2-Atm. Cerussit, aus der in n. NaOH nach 10tägigem Schütteln im Druckrohr bei 150° mit MoO_3-Gel bedeckter Cerussit. Denselben Ueberzug erhält Cerussit bei 4 Monate langem Schütteln mit konz., alle 30 Tage erneuerter Ammoniummolybdatlsg. bei 100° unter B. von olivgrünem Molybdänoxyd. DITTLER (II, 339). Daneben bilden sich sehr wenig Nadeln mit gerader Auslöschung und negativer Doppelbrechung (wahrscheinlich Wulfenit [d)], durch Schlämmen oberflächlich zu trennen) bei viermonatigem Schütteln von amorphem $PbCO_3$ mit konz. Ammoniummolybdatlsg., die alle 14 Tage gewechselt wird, bei 150° in CO_2-Atm. (gef., nach dem Trocknen über H_2SO_4, 79.24% PbO, 14.73 CO_2, 6.03 MoO_3), sowie bei 2 Monate langer Behandlung unter dreimaligem Lösungswechsel bei 150° im Schießrohr unter Luftabschluß (gef. 81.36% PbO, 14.84 CO_2, 3.91 MoO_3). DITTLER (II, 338). — 3. Versetzt man die milchigweiße wss. Aufschwemmung von gefälltem $CaMoO_4$ mit der Lsg. von $PbHCO_3$ in CO_2-W. [vgl. a. BISCHOF], so wird die Trübung stärker und gelbstichig. Der nach längerm Stehen filtrierte geringe Nd. (der beim Einleiten von CO_2 langsamer gebildet wird) besteht aus mkr. gerade auslöschenden Nadeln von starker Licht- und Doppelbrechung und ist ein Bleimolybdat; ob Wulfenit, war nicht zu entscheiden. DITTLER (II, 336).

c) Pb_2MoO_5. — Aus PbO-$PbMoO_4$-Schmelzen mit 87.5 bis 40 Mol.-% PbO. Bei mehr PbO scheidet sich dieses fest, bei weniger reines $PbMoO_4$ aus. Wärmeeffekte überall klein. Bei Abkühlung Unterkühlungen bis 10°, ohne daß nach dem Krist. die Temp. merklich steigt. — Keine polymorphe Umwandlung. Schm. bei 951° unter verhältnismäßig geringer Dissoziation. Eutektikum mit PbO bei 762° und 87.5 Mol.-% PbO; mit $PbMoO_4$ bei 933° und 40 Mol.-% PbO. GERMS; JAEGER u. GERMS (158).

d) $PbMoO_4$. *Normal.* d[1]) *Kristalloid.* α) *Vorkommen und Darstellung.* — In der *Natur* als *Wulfenit* (*Gelbbleierz, Bleigelb, Molybdänbleispat, Molybdänblei*). Zuerst von X. WULFEN (*De plumbo spathoso* 1785) beschrieben. Ist wohl in niedriger Temp. aus katogen umgewandeltem Bleiglanz entstanden. A. W. STELZNER-BERGEAT (*Die Erzlagerstätten*, Leipz. 1904, 543), vielleicht dadurch, daß alkalihaltige MoO_3-Lsg. den Bleiglanz angriff, und diese $PbMoO_4$-Lsg. durch CO_2 enthaltende Tagewässer gefällt wurde. A. HIMMELBAUER (*Miner. Mitt.* [II] **26**, (1907) 491); G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 327; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 503). Bleiglanz mußte vorher katogen zers. sein. DITTLER (II, 341). Vielleicht hat sich Wulfenit aus Cerussit gebildet. M. HENGLEIN (*Z. prakt. Geol.* **21**, (1913) 6). In der Grube Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) vielleicht erst in den letzten 50 Jahren entstanden. C. SCHMIDT (*Eclogae geol. Helvet.* **7**, (1901) 139; **38**, (1904) 200). — Als *Hüttenerzeugnis* beobachtet von HAUSMANN (*Nachr. Götting.* **1851**, Nr. 16, 217; *J. B.* **1851**, 752).

1. Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch $(NH_4)_2MoO_4$, BERZELIUS [s. a. S. 164, c)], Ammoniumtetramolybdat, G. WEMPE (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 63), $Na_2Mo_8O_{10},7H_2O$, SVANBERG u. STRUVE (*Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848**; *J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 257), $5Na_2O,12MoO_3$ in sdd. Lsgg. A. JUNIUS (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., Berlin* **1905**, 15; *Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 433). Fällen von wss. Na_2MoO_4 oder einer sd. essigsauer gemachten Lsg. von MoO_3 in verd. NH_3 durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. GERMS; JAEGER u. GERMS (160). Aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ oder Na_2MoO_4, auch bei Ggw. von wenig HNO_3 oder überschüssigem $(NH_4)C_2H_3O_2$ oder $NaC_2H_3O_2$, durch ein l. Bleisalz. Der Nd. adsorbiert das NH_4-Salz. H. B. WEISER (*J. Phys. Chem.* **20**, (1916) 640). — 2. Man behandelt $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ mit etwas NaOH enthaltender 6%ig. Lsg. von $5(NH_4)_2O,12MoO_3$ in CO_2-Atm. 90 Tage auf dem Wasserbad, wäscht, löst das unangegriffene Karbonat in sehr verd. HCl und trocknet. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **53**, (1914) 167 [I]). — 3. Schm. von 4 T. Na_2MoO_4 mit 24 $PbCl_2$ im verschlossenen Tiegel. MANROSS (*Ann.* **81**, (1852) 243; **82**, (1852) 358). Verhalten von $PbCl_2$-Lsg. s. unter e).

β) Struktur und Farbe. — Nach (1) weißes sehr schwer schm. Pulver, SVANBERG u. STRUVE; blauweißer fein verteilter flockiger und voluminöser Nd. aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ durch das Bleisalz einer schwachen Säure oder aus Na_2MoO_4 durch irgendein l. Bleisalz; gelbweißer körniger Nd. aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ durch das Bleisalz einer starken Säure oder aus seiner Lsg. (oder der des Na_2MoO_4) in Ggw. von wenig HNO_3 oder überschüssigem $(NH_4)C_2H_3O_2$ oder $NaC_2H_3O_2$ durch irgendein l. Bleisalz. WEISER. Nach (2) gelbliche unregelmäßig begrenzte Polyeder, aus sehr verd. NaOH farblose, durchsichtige, sehr stark doppel- und lichtbrechende mkr. quadratische Pyramiden, wie das natürliche. DITTLER (I, 168). Nach (3) hellgelbe fast durchsichtige Oktaeder, häufig durch Vergrößerung zweier paralleler Flächen sechsseitige Tafeln von c{001} mit p{111}. MANROSS. Das geschm. amorphe erstarrt zu einer blaßgelben M., D. 6.62, aus mkr. doppelbrechenden Pyramiden. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [4] **2**, (1886) I, 320; *Gazz. chim. ital.* **16**, (1886) 234). Prismen in kleiner Menge durch langes Digerieren des amorphen [sauren?] (aus $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)_2MoO_4$) mit Wasser. A. COLORIANO (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 452). Aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft-CO_2 ein graues metallglänzendes, dem Wulfenit ähnliches Pulver. CESARÒ. — Tetragonal pyramidal. 1 : 1.5777. Die natürlichen oft sehr flächenreichen Kristalle sind, wie die künstlichen, meist durch Vorherrschen von c tafelig, doch auch prismatisch und pyramidal ausgebildet. Die wichtigsten Formen sind c{001}, c'{00$\bar{1}$}, u{102}, e{101}, m{110}, k{210}, n{111}, f{320}; die entsprechenden untern Pyramiden sind meist gleichfalls vorhanden, der Habitus also bipyramidal. (001):(101) = 57° 37'; (101):(011) = 73° 20'; (001):(102) = 78° 15'; (102):(012) = 76° 31'; (111):($\bar{1}$11) = 80° 22'; (111):(001) = 65° 51'. Unvollkommen spaltbar nach u. DAUBER (*Pogg.* **107**, (1859) 267). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 395); ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* **54**, (1866) 278); J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **20**, (1855) 245); DAMOUR u. DESCLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 445; *J. B.* **1857**, 684). Zusammenstellung der Formen bei S. KOCH (*Ueber den Wulfenit, Dissert., Marburg; Z. Kryst.* **6**, (1882) 393). Kristalle von Bleiberg sind teils pyramidal, häufiger tafelförmig, die roten von Rucksberg im Banat und von Phoenixville meist tafelig, ebenso die gelben von Zacatecas in Mexiko und aus der Tecomah-Grube sowie vom Mount Nebo im mittleren Utah, die von Arizona gelbe dicke oder rote Tafeln oder braungelbe spitze Pyramiden. [Einzelheiten und Messungen, sowie Literatur im Original.] KOCH (397). Bei Ggw. von CaO (etwa 1%) graue spitze Pyramiden. V. v. ZEPHAROVICH (*Lotos* **1883**; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, I, 198). Vom Gebel Boursas am Roten Meer rote kleine isometrische Doppelpyramiden mit Basis. J. COUYAT (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 563). Messungen an einem fast farblosen Kristall, D. 6.47: N. J. VON KOKSCHAROW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] **18**, 145; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 634). Kristallographisches: von Gennamari (Sardinien), A. PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) II, 13);

von Laorca und Ballabio (Sassinatal, Lombardei). E. Artini (*Rend. Ist. Milano* **33**, (1900) 1177; *Z. Kryst.* **35**, (1902) 509). Kristalle von der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama, maß L. Fletcher (*Miner. Mag.* **8**, (1889) 171; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 250). Kristallographische und andere Angaben über den Wulfenit von Beaujolais: Fournet bei Drian (*Minér. et Pétr. du Lyonnais*, 326); A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 80). Kleine tief orangerote Kristalle mit {111} auf Kohlengalmei am Schwarzen Berge bei Türnitz, Niederösterreich. A. Sigmund (*Miner. Mitt.* [2] **23**, (1904) 87). Aus der Gaeta-Grube, Comersee, sehr kleine honig- oder orangelbe Kristalle, sehr unregelmäßig, mit Basis (manchmal fehlend) und {111}, selten nach {001} tafelförmig. E. Repossi (*Atti Milano* **43**, (1904) 422; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 73). Die Atome in Wulfenit-Kristallen sind nach Art des Diamantgitters angeordnet. Dies ergibt die Auswertung des X-Strahlenspektrums in Uebereinstimmung mit der DD. R. G. Dickinson (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 85). — Weiß; nach Schm. und Wiedererstarren mit wachsgelbem Ton. Im Licht hellviolett; nach dem Umschm. im Sonnenlicht dunkel, fast schwarz. Germs; Jaeger u. Germs (160). Die Schwärzung des aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ erhaltenen Nd. bei gelindem Erhitzen wird durch adsorbiertes NH_4-Salz verursacht, da dieses bei 200° ein blaues Oxyd liefert. Weiser.

Wulfenit ist durchscheinend; fettglänzend; selten wasserhell bis weißgrau, häufig gelb und rot. Die lebhaft glänzenden Kriställchen aus der Max-Grube bei Kreuth, Kärnten, sind meist gelblich-, bräunlich- oder grünlich-grau, aber auch graulich- oder grünlich-gelb, gelblich- oder graulich-weiß, seltener ölgrün oder nelkenbraun. V. von Zepharovich (*Z. Kryst.* 8, (1884) 587). [Färbungen s. a. oben und bei den Analysen.] Die rote Farbe rührt von V_2O_5 her, J. L. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 245); von Chrom, G. Rose (*Reise nach dem Ural* **1842**, II, 10), Schrauf (*Ber. Wien. Akad.* [I] **63**, (1871) 184); nicht von $PbCrO_4$, sondern wahrscheinlich von einer organischen Beimengung. Für letzteres spricht, daß nach Ochsenius orangefarbene Kristalle von Utah verhältnismäßig schnell vom Lichte gebleicht werden. P. Groth (*Z. Kryst.* 7, (1883) 592). Die gelben und roten Färbungen sind Eigenfarben, wobei die gelbe vielleicht von einem kolloiden Molybdänoxyd herrührt. Organische Beimengungen rufen sie nicht hervor; Cr und V verändern die Eigenfarbe nur stark nach rot. Dittler (I, 165). Ultraviolettes Licht macht die Farbe der chromhaltigen (die der chromfreien ungeändert) Wulfenite dunkler; gewöhnliches stellt sie wieder her. Erhitzen eines roten Wulfenits auf 700° im Luftstrom verändert die Farbe nicht; Schm. im CO_2-Strom liefert eine zitronengelbe Kugel, die beim Abkühlen keine Kristalle abscheidet. Erhitzen feinsten in W. aufgeschwemmten Pulvers im O-Strom auf 80° verwandelt Bräunlichgelb in Zitronengelb. Dittler (I, 162). Bestrahlung mit Ra ändert die Farbe nicht. A. Himmelbauer bei C. Doelter (*Das Ra und die Farben*, Dresden **1910**).

γ) *Andere physikalische Eigenschaften.* — D. des natürlichen [s. a. unter β) und δ)] 6.03 bis 7.01; des künstlichen nach (3) 6.811. Manross. Härte des natürlichen 2.75 bis 3. — Brechungsindices von Wulfenit $\omega = 2.402$, $\varepsilon = 2.304$ (rot). Des Cloizeaux. Mittlerer Brechungsindex 2.370; Brechungsvermögen 0.682. H. C. Sorby (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 313). Kathodoluminescenz: A. Pochettino (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) I, 301; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 59). [Einw. von ultraviolettem Licht und von Ra s. unter β).] — Erhitzen [s. a. unter β)] wandelt nicht polymorph um. Germs; Jaeger u. Germs (160). Wulfenit verknistert beim Erhitzen heftig [unter Entweichen organischer Stoffe, Dittler (I, 162)], wird dunkler, beim Erkalten aber wieder wie anfänglich gefärbt. Schm. zu einer gelben M. Spez. (Mol.-)Wärme von Gelbbleierz (zerkleinerte Kristalle aus Bleiberg; 19° bis 50°) 0.0827 (30.4). H. Kopp (*Ann., Suppl.* **3**, (1864/65) 107, 296). — Schm. bei 1070° (im CO_2-Strom) ohne Aenderung der optischen Eigenschaften, Dittler (I, 163); bei 1065° (Wulfenit von Arizona und Schwarzenbach bei 1064°, von Las Cruces in Mexiko bei 1060°) und erstarrt strahlig-kristallinisch. Latente Schmelzwärme klein. Unterkühlung beim Abkühlen höchstens 2°. Germs; Jaeger u. Germs (160).

δ) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Vor dem Lötrohr auf Kohle geschm. Wulfenit zieht sich in sie ein und läßt auf ihr Bleikörner, während sich Mo und Pb-Mo in der Kohle finden. L. in schm. Na_2CO_3;

ll. in schm. Phosphorsalz und $Na_2B_4O_7$. Die Schmelze mit Na_2CO_3 geht in die Kohle und läßt Pb-Körner zurück. Das Phosphorsalzglas ist bei wenig Gelbbleierz grün, bei mehr schwarz und undurchsichtig. Das in der äußeren Flamme erhaltene Boraxglas ist wenig gefärbt; das in der inneren erschmolzene klar, wird beim Abkühlen plötzlich dunkel und undurchsichtig. BERZELIUS.

W. von 100° löst aus Wulfenit langsam (z. B. im Extraktionsapp. in 120 Stdn. gegen 5 %) MoO_3 kolloid, aber kein Blei. DITTLER (II, 334). H. W. löst kolloid. WEISER. KOH löst, BERZELIUS; verd. (0.1 n.) unverändert, starke unter B. eines komplexen Salzes [s. unter H.]. DITTLER (II, 337). Starke Säuren lösen deutlich das frisch gefällte; h. $(NH_4)NO_3$-Lsg. löst nicht. WEISER. HNO_3 löst in der Wärme unter Abscheidung gelbweißer Mo-Oxyde. H_2SO_4 zers. Konz. HCl löst grünlich unter B. von $PbCl_2$. BERZELIUS. — H_2S färbt Wulfenitpulver in wenigen Minuten braun, zers. die wss. Aufschwemmung bei längerer Einw. (in 12 Stdn. fast völlig) in PbS und MoS_3. DITTLER (I, 165). Na_2S in sd. 10%ig. Lsg. zers. das natürliche leicht und gibt eine farblose Thiosulfat enthaltende Mo-Lsg. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 115, 116). — Schm. überschüssiges NaCl verwandelt nicht in Na_2MoO_4 und $PbCl_2$ zurück, W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 323); nicht bei 2 Mol. NaCl auf 1 Mol. $PbMoO_4$ und bei hoher Temp.; auch in wss. Lsgg. bei 100° setzt sich Wulfenit nicht mit NaCl um. Nach 14 tägiger Behandlung feinsten Pulvers mit konz. NaCl-Lsg. auf dem Wasserbad zeigen u. Mk. die Wulfenitkristalle einen braungelben amorphen Ueberzug. Das Filtrat ist frei von Pb und Mo. CO_2-W. wirkt in der Kälte so gut wie nicht, löst bei 100° 3.66 % ohne B. von Bleicarbonat unter teilweiser Zers. zu einem braunen undurchsichtigen Pulver. Na_2CO_3 (2 n.) [oder $NaHCO_3$?] zers. am Wasserbad schnell (6 Tage) zu $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ und löst etwas Pb und Mo. DITTLER (I, 165). — Essigsäure löst nicht das frisch gefällte; $(NH_4)C_2H_3O_2$ und $NaC_2H_3O_2$ lösen wenig. WEISER. Citronensäure (konz. Lsg.) zers. Wulfenit beim Kochen. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 733).

			BERZELIUS.	SVANBERG u. STRUVE.	JUNIUS.	WEMPE.	GERMS.	DITTLER.	MANROSS.
			(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)
PbO	223	60.76	60.81	62.15			61.32	61.37	60.59
MoO_3	144	39.24	39.19	35.45	39.35	39.26	38.55	38.56	
PbO,MoO_3	367	100.00	100.00	97.60			99.87	99.93	

	HATCHETT.	GÖBEL.	SMITH.		ALLEN.	REINITZER.		JOST.	
PbO	58	59.0	60.48	60.30	61.11	57.54	58.15	60.74	60.00
MoO_3	38	40.5	38.68	37.47	39.33	39.40	39.60	38.54	39.21
PbO,MoO_3	99	99.5	99.16	99.05	101.48	100.06	99.89	99.28	99.59

Ber. 61.4 % PbO, 38.6 MoO_3. DITTLER (I, 168). — *Natürliches:* aus Bleiberg, Kärnten, Summe mit 3 % Fe_2O_3, HATCHETT; aus Bleiberg, GÖBEL (*Schw.* **37**, (1823) 71); aus Phoenixville, Chester Co., Penn., D. 6.95, die erste Probe gelb, die zweite rot, Summe mit 1.28 V_2O_5, J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **20**, 245; *J. B.* **1855**, 963); aus Ruby Hill, Eureka Co., Nev., Summe mit 1.04 CaO, ALLEN (*Chem. N.* **44**, (1881) 203); aus der Max-Grube bei Kreuth, Kärnten, $D.^{17.5}$ im Mittel 6.7; erste Probe lichte Kristalle, Summe mit 1.07 CaO, 1.96 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 0.09 CuO; zweite Probe dunklere, Summe mit 1.24 CaO, 0.50 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 0.40 CuO. FR. REINITZER bei V. VON ZEPHAROVICH (*Lotos* **1883**; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 587; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, I, 198). — Die erste Probe von F. JOST farblose Kristalle aus Přibram (ber. 61.40, 38.60), die zweite rote von der Wheatley-Grube, letztere Summe mit 0.38 CrO_3. GROTH (593). S. a. die Mineralogischen Handbücher, z. B. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., *Leipzig* **1875**, II, 283, sowie *1. Ergänz.* **1886**, 110); ferner JOHNSTON (*Phil. Mag.* [3] **12**, (1838) 387); G. ROSE (*Pogg.* **46**, (1839) 639); aus dem Höllental bei Garmisch-Partenkirchen, Oberbayern. SCHLIER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **59**, (1911) 475); C. SCHMIDT (*Z. prakt. Geol.* **23**, (1915) 93).

Der Gehalt an Ca steigt in manchen Arten Wulfenit so, daß isomorphe Mischungen von $CaMoO_4$ mit $PbMoO_4$ anzunehmen sind [s. unter J., S. 653]. Cr enthält das Gelbbleierz

von Ruksberg im Banat und von Phoenixville. SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* [I] 63, (1871) 184). [S. a. weiter unten.] — Gehalt an V beobachteten SMITH, RAMMELSBERG, WOEHLER (*Ann.* 102, (1856) 383). — Orangerote flache Tafeln von Wulfenit aus Yuma (Arizona) enthielten nach A. SMITH As in wechselnden Mengen. H. REGNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 3).

d[2]) *Kolloides $PbMoO_4$.* — Kolloide Lsg. entsteht — 1. aus d[1]) beim Auswaschen mit h. W., — 2. aus überschüssigem $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Die nach (2) wird durch selektive Adsorption des MoO_4''-Ions peptisiert. Aus dieser Lsg. fällt wenig HNO_3 die kristalloide Verb. WEISER.

e) $2PbO,5MoO_3$. *Sauer.* — Außerdem 0.025 Mol. H_2O, hygroskopisch gebunden. — Man gießt konz. h. $PbCl_2$-Lsg. in h. 6%ige Lsg. von $5(NH_4)_2O,12MoO_3$, bis eben sämtliches Mo gefällt ist und ein weiterer Tropfen $PbCl_2$ nicht mehr trübt, kocht mit dem gelblichweißen Nd. noch einige Zeit auf, läßt absetzen und wäscht durch Dekantieren. — Gelblichgrün, amorph; nach Erhitzen auf 115° blaugrün, kristallinisch, u. Mk. hexagonale oder trigonale Prismen; optisch negativ; stark licht- und doppelbrechend. Wird im ultravioletten Licht rotstichig und dunkler. Unl. in W.; l. in HNO_3; ll. in HCl (1:80). Na_2CO_3 (konz. Lsg.) löst; die Lsg. läßt beim Stehen $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ fallen. — Gef. von R. v. GÖRGEY nach dem Trocknen bei 115° 38.47 % PbO, 60.77 MoO_3, 0.77 H_2O, Summe 100.01. DITTLER (I, 169).

C. $(NH_4)_2Pb[Mo(NH)O_3]_2$. *Ammoniumbleiimidomolybdat (?).* — Man arbeitet wie bei der Cr-Verb. [S. 635] unter 24stündigem Erhitzen des Einschlußrohrs im Ullmann-Rohr auf 108° bis 109°. Entsteht nur zuweilen. — Gef. 12.48 % NH_3, 38.21 Pb, 48.91 MoO_3 (ber. 11.77, 36.80, 51.43). ROSENHEIM u. JACOBSOHN (304).

D. *Blei, Molybdän und Schwefel.* a) *Bleisulfomolybdate.* a[1]) *Vollständig geschwefelt.* α) $PbMoS_4$. — Schwarzer Nd.; auch getrocknet schwarz, von bleigrauem Strich. BERZELIUS.

β) *Bleipersulfomolybdat.* — Dunkelrotes Pulver. BERZELIUS.

a[2]) *Teilweise geschwefelt.* — Bleisalze erzeugen in wss. $K_2MoO_2S_2$ einen gelbroten, in wss. $K_3Mo_4O_7S_9$ einen rotbraunen Nd. KRÜSS (*Ann.* 225, (1884) 1).

b) *Bleisulfatmolybdat.* — $PbSO_4$ und $PbMoO_4$ sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Mischkristalle werden mit bis 6 Mol.-% β-$PbSO_4$ und bis 2 Mol.-% $PbMoO_4$ abgeschieden. Sie koexistieren bei 962° mit dem Eutektikum mit 57 Mol.-% $PbMoO_4$ und ändern beim Abkühlen ihre Zus., bis sie bei 879° mit einander Mischkristalle mit α-$PbSO_4$ bilden. Die Wärmetönungen sind im System klein. Die Unterkühlung ist meist etwa 2°, bei der eutektischen Erstarrung etwa 15°. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 165).

E. *Blei, Molybdän und Jod.* a) *Bleijodatomolybdat.* $2PbO,J_2O_5,2MoO_3,4H_2O$. — Aus Jodmolybdänsäure und $Pb(NO_3)_2$. — Weißer amorpher Nd. Unl. in Wasser. C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 40, (1889) 324).

				BLOMSTRAND.
2PbO	445	39.07	64.36	68.70
$2MoO_3$	288	25.29		
J_2	254	22.31		18.97
O_5	80	7.02		5.95
$4H_2O$	72	6.31		5.95
$2PbO,2MoO_3,J_2O_5,4H_2O$	1139	100.00		99.57

Der Glührest [$2PbO,2MoO_3$] ist auf mögliche Ggw. von J nicht geprüft worden. BLOMSTRAND.

b) *Bleiperjodatomolybdate.* α) *Salz der Säure* $5H_2O,J_2O_7,12MoO_3$; d. h. $H_5.O_5.JO(OMoO_2)_6$. — Aus der Lsg. von $5Na_2O,J_2O_7,12MoO_3,26(34)H_2O$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Starker, anscheinend amorpher, swl. oder unl. Nd. C. W. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 30, 39).

β) *Salz der Säure* $5H_2O,J_2O_7,2MoO_3$, d. h. $H_5.O_5.JO(OMoO_2)$. — Entsprechend α). Blomstrand (42).

F. *Blei, Molybdän und Phosphor.* F.[1] *Hypophosphorosomolybdate.* a) $Pb(H_2PO_2)_2,PbO,2H_3PO_2,Mo_7O_{20},4H_2O$. *Bleihypophosphit-Bleihypophosphorosomolybdänsemipentoxydpentomolybdat (?)* — Die blaue Lsg. von $Mo_5O_{14},6H_3PO_2,4H_2O$ wird durch $Pb(NO_3)_2$ vollständig gefällt. — Hellblauer Nd. — Die Analyse des mit W. gewaschenen und auf Tontellern getrockneten Nd. gibt Zahlen, die annähernd auf die Formel stimmen. F. Mawrow mit M. Nikolow (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 176).

b) $PbO,2H_3PO_2,Mo_7O_{20},xH_2O$. *Bleihypophosphorosomolybdänsemipentoxydpentomolybdat.* — Die blaue Lsg. von $Mo_5O_{14},6H_3PO_2,4H_2O$ gibt mit $Pb(NO_3)_2$ einen hellblauen Nd., dessen Zus. nach dem Waschen mit W. und Trocknen auf Tontellern annähernd $PbO,Mo_7O_{20},2H_3PO_2,Pb(H_2PO_2)_2,4H_2O$ ist. Das $Pb(H_2PO_2)_2$ ist wohl als wl. Verb. nur beigemengt. F. Mawrow (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 176).

F[2]. *Phosphormolybdate.* a) *Verbindungen mit 18 und 24 Mol.* MoO_3 (?). — $18MoO_3,P_2O_5,3H_2O$, aq. und $24MoO_3,P_2O_5,3H_2O$, aq. geben mit $Pb(NO_3)_2$ keinen Nd. Die erste Lsg. zers. sich bald unter Ausscheidung eines weißen Pulvers. F. Kehrmann (mit E. Böhm) (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 425, 424).

b) *Verbindung mit 25 Mol.* MoO_3. — Man fügt zu sd. neutraler oder sehr schwach essigsaurer Bleisalzlsg. nach und nach wss. Phosphormolybdänsäure, bis die Fl. gelb wird, läßt kurze Zeit absetzen, wäscht mit sd. W. durch Dekantieren und trocknet bei 90° bis 100°. Quantitativ. Bei mäßiger Temp. wird der Nd. sehr fein, sodaß er leicht durchs Filter geht. Saure Bleilsgg. sind mit NaOH, nicht mit KOH oder NH_3, zu neutralisieren. — Weißes sehr dichtes Pulver. Wird erst bei hoher Temp. wasserfrei. L. in 500000 T. W. L. in KOH und NaOH; unl. in NH_3. L. in, selbst verd., HNO_3, weniger l. in Essigsäure. — Gef. im Mittel aus 8 Analysen 54.81% Pb, 0.65 P, 25.20 Mo, 0.144 H (ber. 54.802, 0.65, 25.40, 0.148). H. Beuf (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 852).

c) *Ammoniumverbindung mit 30 Mol.* MoO_3. $3(NH_4)_2O,30PbO,P_2O_5,30MoO_3$. [?] — Man kocht den gelben Nd. — der durch Na_2HPO_4 fällt, wenn man Gelbbleierz mit Na_2CO_3 geschm., mit W. aufgenommen, das Filtrat mit HCl und etwas HNO_3 übersättigt und das Filtrat hiervon mit NH_4Cl versetzt hat — längere Zeit mit überschüssiger $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in einem Kolben mit zur engen Oeffnung ausgezogenem Rohr, wäscht mit A. und trocknet bei 100°. — Weißes Pulver. M. Seligsohn (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 479).

	·	Seligsohn.	
$(NH_4)_2O$	1.39	1.25	1.43
PbO	59.80	60.07	60.48
P_2O_5	1.26	1.45	1.33
MoO_3	37.55		
$3(NH_4)_2O,30PbO,P_2O_5,30MoO_3$	100.00		

G. *Cyanverbindungen.* — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt aus $MoO_2,4KCN$ einen weißen voluminösen Nd.; $Pb(NO_3)_2$ aus $MoO_2,4KCN,NH_2OH$ einen rötlichbraunen; aus $Mo_3S_4(CN)_3,5KCN$ einen schmutzig gelben. K. von der Heide u. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 286, 284, 292).

H. *Kaliumbleimolybdat.* — Aus der Lsg. von Wulfenit in starker KOH nach dreiwöchigem Stehen. — Hexagonale nach der Endfläche entwickelte Kristalle. Dittler (II, 337).

J. *Blei, Molybdän und Calcium.* a) *Calciumbleimolybdate.* — Manche Wulfenite enthalten erheblichere Mengen Ca. — Unterschiede der Kristallformen: von Zepharovich. — In Chile finden sich Kristalle einer isomorphen Mischung nach der Formel $CaPb_2(MoO_4)_3$. — Gef. 6.88 % CaO, 47.00 PbO, 46.12 MoO_3 (ber. von Rammelsberg 6.07, 48.39, 45.54). Domeyko (*Ann. Min.* [4] 3, (1843) 15). — Auch bei 1% CaO [s. die Analysen S. 650] nimmt von Zepharovich isomorphe Mischungen (3 Mol. $CaMoO_4$ mit 36 oder 40 Mol. $PbMoO_4$) an.

b) *Calciumbleiphosphatmolybdat.* — Ein zitronen- und orangegelbes dem Wulfenit ähnliches Mineral in Tafeln oder unregelmäßigen Nestern im Plumbocalcit der Provinz S. Luis, Argentinien, hat D. > 7 und enthält neben PbO und MoO_3 noch Ca, P_2O_5 sowie etwas Fe. W. Bodenbender (*Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 52).

K. *Bleialuminomolybdat.* $4PbO_2,[Al_2O_3,12MoO_3],21H_2O$. — Aus Alkalialuminomolybdatlsg. durch $Pb(NO_3)_2$. Seine Menge beeinflußt die Zus. nicht. — Weißer Nd. [Verhalten gegen HCl wie L, a, β).] — Gef. 28.84 % PbO, 3.34 Al_2O_3, 12.00 H_2O (ber. 28.77, 3.29, 12.19); 39.30 u. 38.54 $[4PbCl_2 + Al_2O_3]$ (ber. 39.16). R. D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 712).

L. *Blei, Molybdän und Chrom.* a) *Chromibleimolybdat.* $Cr_2O_3,4PbO,12MoO_3,xH_2O$. *Bleichromicomolybdat.* $4PbO,[Cr_2O_3,12MoO_3],xH_2O$. — Der verschiedene H_2O-Gehalt in α) und β) hängt wohl von den angegebenen Darst.-Bedingungen nicht ab. Peters.

α) *Mit 22 Mol. H_2O.* — Verf. nach β) mit der fünffachen Menge $Pb(NO_3)_2$. Fällung vollständig. — Gef. 4.84 % Cr_2O_3, 39.64 $Cr_2O_3 + 4PbCl_2$, 12.30 H_2O (ber. 4.79, 39.90, 12.50). Hall (706).

β) *Mit 24 Mol. H_2O.* — Man behandelt die k. Lsg. von $3K_2O,Cr_2O_3,12MoO_3$ mit so viel $Pb(NO_3)_2$, daß das K vollständig ersetzt werden kann, filtriert den sofort fallenden Nd. ab und trocknet ihn an der Luft. — Fleischfarbener Nd. HCl vertreibt aus der geglühten Verb. beim Erhitzen sämtliches Mo und läßt quantitativ Cr_2O_3 und $PbCl_2$ zurück. — Gef. 4.90 % Cr_2O_3, 38.31 $Cr_2O_3 + 4PbCl_2$, 26.80 PbO, 13.90 H_2O (ber. 4.7, 39.45, 27.84, 13.48). Hall (706).

b) *Bleichromatmolybdate.* — Chromhaltiges $PbMoO_4$ (*Chromwulfenit*) findet sich in der Natur. [Vgl. S. 650.] — $PbMoO_4$ erniedrigt den Schmp. des $PbCrO_4$ um 6°. Die Mischbarkeit im festen Zustande ist an der Seite des Chromats gering, größer an der des Molybdats. Grenzmischkristalle der ersten Art bei 838° mit 48 Mol.-% $PbCrO_4$, die der zweiten von nicht genau anzugebender Zus. Bei 799° gehen unter sehr geringer Wärmetönung die Kristalle mit γ-$PbCrO_4$ in solche mit β-$PbCrO_4$ über, diese bei 697° in solche des α-Typus mit 85 bzw. 44 Mol.-% $PbCrO_4$. H. C. Germs (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. Jaeger u. H. C. Germs (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 168). Bei Zimmertemp. bestehen tetragonale Mischkristalle mit bis 34 Mol.-% $PbCrO_4$ und monokline mit bis 16 %. Schulze (*Dissert., Göttingen* 1862; *Ann.* 126, (1863) 49).

M. *Bleiwolframatmolybdate.* a) *Allgemeines.* — $PbWO_4$ und $PbMoO_4$ bilden aus Schmelzen eine isodimorphe Reihe von Mischkristallen mit 1082° Uebergangstemp. Bei dieser ist eine Schmelze mit 75 Mol.-% $PbMoO_4$ mit den Grenzmischkristallen mit 56 und 41 Mol.-% $PbMoO_4$ im Gleichgew. Germs; Jaeger u. Germs (172).

b) *Chillagit.* — Isomorphe Mischung von Stolzit und Wulfenit. — Stroh- bis ockergelbe, zuweilen bräunliche M.M. aus quadratischen Tafeln, A. T. Ullmann (*J. Proc. Soc. N. S. Wales* [2] 46, (1912) 186; *Queensl. Min. J., Febr.* 1912; *N. Jahrb. Miner.* 1914, I, 392); auch zitronengelbe durchsichtige Plättchen mit rauher Oberfläche; tetragonal, wahrscheinlich hemimorph (a : c = 1 : 1.5291). [Formen a. a. O.] C. D. Smith u. L. A. Cotton

(*J. Proc. Soc. N. S. Wales* [2] **46**, (1912) 207; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, I, 392). D. 7.5; Härte 3.5; sehr zerbrechlich. ULLMANN. D. 7.3; Härte 3 bis 3.5. SMITH u. COTTON. — Gef. 54.25% PbO, 28.22 WO_3, 17.52 MoO_3, also $PbWO_4,PbMoO_4$, ULLMANN; 54.0 PbO, 23.5 u. 21.1 WO_3, 22.0 MoO_3, also $3PbWO_4,5PbMoO_4$. SMITH u. COTTON.

Blei und Uran.

A. *Blei, Uran und Sauerstoff.* A.[1] *Bleiuranate.* a) PbO,UO_3. *Bleimonouranat.* $PbUO_4$. — Von WERTHEIM beobachtet, aber seiner Natur nach nicht erkannt; von RAMMELSBERG angegeben. [S. unter $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4,4(6)H_2O$.] — Aus $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4$ [s. a. dessen Analyse] bei schwacher Rotglut. — Rotbraun; u. Mkr. teils Nadeln, teils undeutlich kristallinisch. In starker Rotglut Schwarzfärbung, besonders an den Gefäßrändern, wohl durch Zers. Unl. in W., KOH, NH_3, A., Ae. Wl. in k. Essigsäure. Leichter l. in HNO_3 und in h. Essigsäure. J. ZEHENTER (*Monatsh.* **25**, (1904) 210).

	Berechnet	ZEHENTER. Gefunden	
Pb	40.55	40.43	40.38
U	46.92	47.17	47.21

b) $4PbO,5UO_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei schwacher Rotglut. ZEHENTER (213).

	Berechnet	ZEHENTER. Gefunden	
Pb	35.53	35.94	36.23
U	51.42	51.44	51.26

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man erwärmt $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4$-Lsg. auf dem Wasserbade in einer offenen Schale, unter häufigerm Ersatz des verdampfenden W., bis zur sauren Rk., wäscht mit h. W., bis dieses kein Pb mehr aufnimmt, und trocknet an der Luft. — Aehnelt den andern Bleiuranaten nach Aussehen und Löslichkeit. U. Mkr. goldgelbe kristallinische Körner und kompakte MM., die sich bei stärkerer Vergrößerung zu Körnchen aufzulösen scheinen. — Gef. an Proben mit sehr wenig und daran reichern kompakten Teilen 2.64 und 3.18% H_2O (ber. 3.00). [Weitere Zus. der beiden Proben s. unter α).] ZEHENTER (212).

c) $5PbO,9UO_3,xH_2O$. *Bleienneauranat.* $Pb_5U_9O_{32},xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei schwacher Rotglut. ZEHENTER (212).

	Berechnet	ZEHENTER. Gefunden	
Pb	27.94	27.67	27.92
U	58.23	58.17	58.37

Die zweite Probe enthielt noch 0,21% C. ZEHENTER.

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — 1. Man kocht 1%ige $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4$-Lsg. längere Zeit am Rückflußkühler [bis der bald auftretende Nd. sich nicht mehr vermehrt], filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet an der Luft. Auch aus 1- bis 5%ig. Lsgg. am Rückflußkühler bei Siede- oder Wasserbadtemp. ZEHENTER (211). — 2. Erwärmen der Mutterlauge von $3UO_3,Pb(C_2H_3O_2)_2,5H_2O$ [S. 657] auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. ZEHENTER (215). — Rotgelber Nd., ähnelt u. Mkr. und in den Eigenschaften d, β). — Gef. nach (1) 4.91 und 4.99% H_2O (in der zweiten Probe auch etwas CO_2) (ber. 4.64). ZEHENTER (211).

d) $PbO,2UO_3,xH_2O$. *Bleidiuranat.* PbU_2O_7,xH_2O. — Konstitution $Pb.O.UO_2.O.UO_2.O$ (ring). ZEHENTER (217). — Findet sich neben $(UO_2),2UO_3$ im *Uranpecherz* (III, 1, 1064) (bis etwa 7% Pb). [S. a. unter A[2], S. 655.]

α) Wasserfrei. — 1. Ein Gemisch der Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $(UO_2)(NO_3)_2$ wird mit NH_3 gefällt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, (1824) 258). — 2. Man kocht frisch gefälltes $PbCO_3$ so lange mit $(UO_2)(NO_3)_2$-Lsg., bis ersteres gelbrot gefärbt ist, und dann mit frischem Acetat weiter. J. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 228). — 3. Fällen von Bleiessig durch $(UO_2)(NO_3)_2$. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, (1834) 335). — 4. Aus β) bei schwacher Rotglut. ZEHENTER (211).

Gelbrot. Beim Glühen zimmtbraun, ARFVEDSON, braunrot, dann wieder gelbrot, im Porzellanofen strohgelb ohne Red. WERTHEIM. Glühen im H-Strom liefert unter Verlust von 6.34% O ein dunkelbraunes Gemenge von UO_2 und Pb, das nach völligem Erkalten sich an der Luft entzündet und unter Erglühen wieder zu PbU_2O_7 verbrennt. ARFVEDSON. — Geglühtes ist swl. in Essigsäure. WERTHEIM.

			WERTHEIM.
PbO	223	27.91	28.79
$2UO_3$	576	72.09	71.02
$PbO,2UO_3$	799	100.00	99.81

	Berechnet	ZEHENTER. Gefunden
Pb	25.93	26.09
U	60.03	59.92

Enthielt noch 0.31% C. ZEHENTER.

β) Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O. — Wie c, β) aus 0.1%ig. $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4$-Lsg. — Goldgelber Nd. aus mkr. Kristallkörnchen. Löslichkeit wie $PbUO_4$. ZEHENTER (210). Unrein aus $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4$-Lsg. bei monatelangem Stehen bei 10° bis 20°. ZEHENTER (215). — Gef. 5.74% H_2O (ber. 5.34) (ohne Berücksichtigung des wenigen CO_2). ZEHENTER (210).

e) $2PbO,5UO_3,4H_2O$. — Natürlich als *Curit* auf Kupferuranit. — Nadeln, rotbraun im zurückgeworfenen, dunkelgelb im durchfallenden Licht, Strich orangegelb; mkr. Kristalle in orangegelben dichten körnigen oder in erdigen MM. — $D.^{17}$ 7.192. Stärker brechend (doppelt) als Methylenjodid. Stark radioaktiv. — L. in k. HNO_3, auch in HCl, gelb. — Gef. 21.32% PbO, 74.22 UO_3, 4.00 H_2O (noch 0.17 Fe_2O_3). A. SCHOEP (*Compt. rend.* 173, (1921) 1186 [I]).

f) $PbO,3UO_3$. *Bleitriuranat.* PbU_3O_{10}. — Konstitution $UO_2:(O.UO_2.O)_2:Pb$. ZEHENTER (217). — Rückstand bei der Elementaranalyse von $3UO_3,Pb(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$ [S. 657]. — Rotbraun, u. Mk. Prismen. Unl. in W., KOH, NH_3 und k. Essigsäure. L. in HNO_3 und h. Essigsäure. ZEHENTER (215).

	Berechnet	ZEHENTER. Gefunden	
Pb	19.07	18.81	18.83
U	66.20	66.17	66.42

A[2]. *Bleiuranyluranate.* — Die eigentlichen *Uranpecherze* sind $PbO,4UO_2,3UO_3$ oder $PbO,7UO_2,5UO_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* 7, (1884) 59; *Z. Kryst.* 10, (1885) 497). — Auch die Zers.-Prodd., wie Gummit [vgl. unter D. b), S. 657], enthalten Pb. — Gef. im Uranpecherz von Huggenäskilen bei Moss (nach der 1. Formel zusammengesetzt), D. 8.92, 9.72% PbO, J. LORENZEN (*Nyt. Mag. Naturw.* 28, (1883) 249); in dem von Änneröd, D. 8.73, 8.41 PbO. BLOMSTRAND.

A.[3] *Bleiuranatperuranat.* $PbUO_4,(PbO)_2UO_4$. — Aus den Lsgg. von $(Na_2O_2)_2UO_4$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Es bildet sich H_2O_2 und entw. sich zunächst kurze Zeit O. Trocknen über H_2SO_4 und Natronkalk. — Dunkelorangefarbener kristallinischer Nd. aus kurzen isotropen (regulären oder tetragonalen) Prismen. H_2SO_4 bildet H_2O_2, CO_2 und verd. Essigsäure nicht. Letztere liefert bei vorsichtigem Zusatz nur $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und UO_4. [PbO_2, MnO_2, NiO_2 und CoO_2 entw. stürmisch O; BaO_2 und CdO_2 erst nach längerm Stehen.] — Gef. 52.65% PbO, 37.5 U, 2.85 H_2O_2 (ber. 53.05, 38.06, 2.69). P. MELIKOFF u. L. PISSARJEWSKY (*Ber.* 30, (1897) 2906).

B. *Bleiphosphaturanat.* $4PbO,3P_2O_5,8UO_3,12H_2O$. — *Dewindtit.* — Kanariengelbes Pulver, seltener kompakt, u. Mkr. hellgelbe durchsichtige doppelbrechende sehr dünne rechteckige oder quadratische Blättchen. Brechungsindex höher als der des Methylenjodids. D.[17] 4.8. Stärker radioaktiv als Kasolit. Gibt im Rohr H_2O ab und wird braunrot; beim Erkalten wieder gelb und unverändert. L. in HNO_3, H_2SO_4, HCl mit gelber Farbe (U). A. Schoep (*Compt. rend.* **174**, (1922) 623).

		Schoep.	
		I.	II.
PbO	24.08	21.74	23.55
P_2O_5	11.00	10.01	10.84
UO_3	59.30	55.50	60.13
H_2O	5.50	5.82	5.46
$4PbO,3P_2O_5,8UO_3,12H_2O$	99.88	99.60	99.98

I. Gef. Mittel aus mehreren Bestt. an dem gewaschenen und bei 100° getrockneten Mineral, Summe mit 1.32 % CaO, 2.75 MgO, 2.06 Al_2O_3 mit sehr wenig Fe_2O_3, 0.40 Unl.; II. die Verunreinigungen sowie 0.78 % H_2O der Gangart abgezogen und auf 100 ber. Schoep (625).

C. *Blei, Uran und Kohlenstoff.* a) *Uranylbleiacetat.* $(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) in der Leere. Zehenter (209). [S. a. unter γ) und δ).]

	Berechnet	Zehenter. Gefunden	
U	33.52	33.54	33.61
Pb	28.96	28.75	28.75
C	13.43		13.43
H	1.70		1.75
$PbUO_4$	71.43	71.11	71.19

$PbUO_4$ Rückstand bei der Elementaranalyse. Zehenter.

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Man mischt die durch Filtrieren völlig geklärten Lsgg. von 33 g $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$ in 300 ccm schwach w. W. + 15 ccm Essigsäure und 29 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 150 ccm k. W. + 10 ccm Essigsäure, verdampft auf dem Wasserbade oder verdunstet in der Leere über H_2SO_4, krist. aus h. W. um und trocknet an der Luft. — Schwefelgelbe seidig glänzende Nadeln, häufig in Büscheln. — Verliert das H_2O in der Leere. Bei 100° geringe Zers., bei weiterm Erhitzen goldgelb; in schwacher Rotglut entsteht rotbraunes $PbUO_4$, bei starker anscheinend weiter zers. Zehenter (208). — Die wss. Lsg. (5 %ige, auch 2- und 10 %ige) liefert im zerstreuten Tageslicht bei höchstens 5° $[3UO_3,Pb(C_2H_3O_2)_2,2H_2O],3H_2O$; bei 10° bis 20° sofort eine Trübung, die immer stärker wird, nach Monaten eine blättrige undeutlich kristallinische M. von PbU_2O_7, dem organischer Stoff beigemengt ist. Beim Verdampfen in einer Schale entsteht $4PbO,5UO_3,4H_2O$; beim Kochen am Rückflußkühler aus den 1- bis 5 %ig. Lsgg. $5PbO,9UO_3,10H_2O$, aus der 0.1 %ig. $PbU_2O_7,2^1/_2H_2O$. Zehenter (213, 215, 211, 210). — Gef. 6.96 und 7.36 % H_2O (ber. 7.03). Zehenter (209). [Andere Bestandteile s. unter α).]

γ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — 1. Aus der Lsg. der beiden Acetate. — 2. Aus der Lsg. des roten PbU_2O_7 (Kochen von $PbCO_3$ mit $(UO_2)(NO_3)_2$-Lsg. [in Essigsäure]). [Wie getrocknet?] — Gelbe sehr feine dünne Prismen (rechtwinklig vierseitige Tafeln mit zweifacher, gegen die Tafelfläche unter etwa 100° oder 111° geneigter Zuschärfung), strahlig vereinigt. — Bei 200° wasserfrei unter beginnendem Verlust von Essigsäure; bei 230° dunkel, dann l. in k. W. mit rotem Rückstand (gef. 65.37 %, ber. für $PbUO_4$ 64.93). — Ll. in W. Die Lsg. scheidet beim Erhitzen rotes PbU_2O_7 ab. C. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* 1882, 882).

			Rammelsberg.			
U	240	30.50	30.74	30.74	29.91	29.97
2O	32	4.05				
Pb	207	26.30	27.02	27.00	26.94	27.61
$4C_2H_3O_2$	236	30.00				
$4H_2O$	72	9.15				9.86
$(UO_2)Pb(C_2H_3O_2)_4,4H_2O$	787	100.00				

Das gef. H_2O als Trockenverlust bei 200°. Rammelsberg.

δ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Ziemlich starkes Eindampfen der etwas überschüssiges $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ enthaltenden Lsg. gleicher Teile der Acetate in essigsäurehaltigem W. [Wie getrocknet?] — Blaßgelbe Nadeln in Büscheln. Bei 275° wasserfrei. Glühen an der Luft liefert braunes Bleiuranat. Ll. in W. — Gef. 24.93% UO_3, 27.14 PbO, 24.94 $C_4H_6O_3$, 13.01 H_2O, Summe 100.02 (ber. 34.95, 27.18, 24.76, 13.11). J. Wertheim (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 207).

b) $3UO_3,Pb(C_2H_3O_2)_2,2H_2O,xH_2O$. — Die 2 Mol. H_2O sind vielleicht Konstitutions-H_2O. Zehenter (215).

α) *Ohne Kristallwasser.* — Aus β) in der Leere über H_2SO_4. — Rotgelb. Verliert das Konstitutions-H_2O gegen 200° unter geringer weiterer Zers. Diese geht bei höherer Temp. bis zu $PbO,3UO_3$. Zehenter (214).

	Berechnet	Zehenter. Gefunden	
U	58.74	58.71	58.91
Pb	16.92	16.69	16.70
C	3.92	3.66	3.90
H	0.81	1.07	1.08
$PbO,3UO_3$	88.72	88.73	88.73

$PbO,3UO_3$ als Rückstand bei der Elementaranalyse. Zehenter.

β) *Mit 3 Mol. Kristallwasser.* — Man läßt die 5%ige Lsg. von a, β) im zerstreuten Tageslicht stehen, wobei erst nach 4 bis 5 Tagen allmählich ein gelber Nd. erscheint, filtriert, wäscht einige Male mit k. W., dann mit verd., schließlich mit abs. A. und trocknet an der Luft. Bildet sich auch in 2- und 10%ig. Lsg.; bei 10° bis 20° entsteht [vgl. unter a, β)] unreines PbU_2O_7. — Schwefelgelbe Körner, u. Mk. Prismen, oft in Büscheln. W. zers. allmählich. Die Mutterlauge von der Darst. liefert bei weiterm Stehen keinen Nd., im Wasserbade am Rückflußkühler $5PbO,9UO_3$ [S. 654]. — Gef. 4.02 und 3.76% H_2O (ber. 4.23). Zehenter (214).

D. *Blei, Uran und Silicium.* a) $PbO,SiO_2,UO_3,1^1/_3H_2O$. — Natürlich als *Kasolit.* — Ockergelbe undurchsichtige, bisweilen durchscheinende, anscheinend monokline Prismen auf ocker- und bräunlichgelbem körnig-kristallinischem; Strich ockergelb. Stark brechend. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — $D.^{17}$ 5.962. Härte 4 bis 5. Nicht so radioaktiv wie Curit [S. 655]. — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr geht W. fort; bei 800° im Luftstrom PbO-Dampf. — L. in HNO_3 gelb; auch l. in H_2SO_4 und HCl unter B. von $PbSO_4$ und $PbCl_2$. — Gef. an dichtem frischen (mit etwas Calcit und Dolomit) 36.20% PbO, 9.42 SiO_2, 49.28 UO_3, 3.59 H_2O; außerdem 0.06 CaO, 0.03 MgO, 0.41 Fe_2O_3, 0.85 CO_2. Schoep (I, 1476).

b) $(Ba,Ca,Pb)(UO_2)_3SiO_6,6H_2O$. — Als solche isomorphe Mischungen können manche Sorten *Gummit*, der im wesentlichen Uranylhydroxyd ist [s. a. unter A.[2], S. 655], aufgefaßt werden. — Verliert über H_2SO_4 1 Mol. H_2O. H. v. Foullon bei P. Groth (*Tabell. Uebers. d. Miner., 4. Aufl., Braunschw.* 1898, 167).

Blei und Vanadium.

A. *Blei, Vanadium und Sauerstoff.* A[1]. *Bleivanadit.* PbV_2O_5. *Bleihypovanadat.* — Man fügt $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu $K_2V_4O_9$ und trocknet bei 100° in CO_2. Wird $Pb(NO_3)_2$ benutzt, so löst die frei werdende HNO_3 einen Teil der Verb. blau. — Brauner käsiger Nd. J. K. CROW (*J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 461).

		CROW.	
PbO	57.23	57.15	57.49
V_2O_4	42.77	43.01	42.74
PbO,V_2O_4	100.00	100.16	100.23

A[2]. *Bleivanadate.* a) $8PbO,V_2O_5$. *Bzw.* $5PbO,Pb_3(VO_4)_2$. — Aus der Schmelze der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 38).

b) $4PbO,V_2O_5$. *Bzw.* $PbO,Pb_3(VO_4)_2$. — Entsteht aus der Schmelze nicht. AMADORI. Kommt mit der Zn-Verb. zusammen als *Descloizit* vor. [S. unter Pb und Zn.]

c) $3PbO,V_2O_5$. *⅓-fach saures Salz.* $Pb_3(VO_4)_2$. *Bleiorthovanadat.* — Durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus der Lsg. von $Na_3VO_4,16H_2O$. — Fast weißer, in W. unl. Nd. H. E. ROSCOE (*Phil. Trans.* **160**, (1870) II, 317; *Ann. Suppl.* **8**, (1872) 109).

			ROSCOE.
3PbO	669	78.56	
V_2O_5	182.6	21.44	20.91
$3PbO,V_2O_5$	851.6	100.00	

d) $5PbO,2V_2O_5$. *Basisches Bleipyrovanadat.* $PbO,2Pb_2V_2O_7$. — Fällen der Lsg. von $Na_4V_2O_7,18H_2O$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Die Lsg. wird sauer. — Hellgelber Nd. ROSCOE. Schmp. (aus der spez. Wärme, Mittel aus 3 Verss.) 731°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 279). Sd. W. löst nicht und zers. nicht. HNO_3 scheidet V_2O_5 ab, das sich beim Erwärmen löst. Unl. in Essigsäure. — Gef. 70.29% Pb, 13.27 V (ber. 69.92, 13.86). ROSCOE.

e) $2PbO,V_2O_5$. *Bleipyrovanadat.* $Pb_2V_2O_7$. — Diese Zus. gab man nach älteren (mangelhaften?) Analysen dem *Descloizit.* Jetzt betrachtet man ihn meist als basisches Zinkbleiorthovanadat (s. dieses). PETERS. — Mn- und Fe-haltig als *Brackebuschit* [s. a. unter d)]. — Man gießt $(NH_4)VO_3$-Lsg. in essigsäurehaltige $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und kocht, wobei der gelbe voluminöse Nd. beträchtlich zusammengeht. — Schwefelgelbe durchsichtige spindelähnliche Prismen, häufig zu sechs- oder achtstrahligen Sternen vereinigt. L. in w. verd. HNO_3. A. DITTE (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1707). — Gef. im *Brackebuschit* 4.77% MnO, 1.29 ZnO, 61.00 PbO, 4.65 FeO, 0.42 CuO, 0.18 P_2O_5, 25.32 V_2O_5, 2.03 H_2O. F. PISANI (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 41).

f) $3PbO,2V_2O_5$. *Bleipyrometavanadat* (?). *Wasserfrei* oder mit *1 Mol. H_2O.* — Ein Mineral aus den Gruben von Santa Marta enthält etwa 50% Pb und 12 bis 14 V_2O_5. H. HERRENSCHMIDT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 635). — In der Natur vorkommende Gemenge mit $PbMoO_4$ bilden linsenförmige, traubig zusammengehäufte Kriställchen. Dunkel purpurrot, fast schwarz, dunkel hyazintrot, durchscheinend. — Gef. 55.01% PbO, 5.90 $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Mn_2O_3$, 1.30 CuO, 20.14 MoO_3, 11.70 V_2O_5, 2.21 Sand, 2.94 H_2O. Nach Abzug des MoO_3 mit dem zur B. von $PbMoO_4$ nötigen PbO und der übrigen Beimengungen bleiben 22.82 PbO auf 11.7 V_2O_5 oder 66.19% PbO, 33.91 V_2O_5 (ber. 64.69, 35.31). L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **20**, (1855) 246). [Vgl. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. 1887)]

Der *Brackebuschit* ist im wesentlichen c) [s. a. dort] oder diese Verb.; nach C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, *2. Aufl.*, *1. Ergänz.*, *Leipzig* **1886**, 52) $R_3V_2O_8,H_2O$, worin R = $MnPb_4Fe$ (ber. 4.95% MnO, 62.09 PbO, 5.01 FeO, 25.45 V_2O_5, 2.50 H_2O). — Gef. 4.77 MnO, 1.29 ZnO, 61.00 PbO, 4.65 FeO, 0.42 CuO, 0.18 P_2O_5, 25.32 V_2O_5, 2.03 H_2O, Summe 99.66. DÖRING (*Z. d. Geol. Ges.* **32**, (1880) 711).

g) PbO,V_2O_5. *Bleimetavanadat.* $Pb(VO_3)_2$. — In der Natur als *Dechenit.* — Fällen von $Pb(NO_3)_2$ durch Alkalimetavanadat [vgl. Roscoe (*Ann., Suppl.* **6**, (1868) 104)] oder von Bleiessig durch Alkalidimetavanadat, wobei in der Fl. Essigsäure frei wird. Der gelbe Nd. bleibt in der Fl. 24 Stdn., wobei er die Farbe ändert und weniger voluminös wird. Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1831**, 60; *Pogg.* **22**, (1831) 60; *Ann. Chim. Phys.* **47**, (1831) 401). $Pb(NO_3)_2$ gibt mit Ammoniumvanadat (mit NH_3 neutralisierter Vanadinsäure) einen hellgelben Nd. in schwach essigsaurer, einen gelblichweißen in schwach amkal. Lsg. A. Carnot (*Compt. rend.* **105**, (1887) 122). — Weiß. Schm. leicht rotgelb und erstarrt beim Erkalten gelb. Berzelius. Schmp. über 849°. Carnelley (280). — Wl. in W. gelb. — Ll. in schwach erwärmter HNO_3, auch in verd. Die Lsg. in konz. HNO_3 scheidet beim Kochen ein braunes Pulver ab, das neben Pb einen großen Ueberschuß an V_2O_5 enthält. Berzelius. — Na_2S in sd. 10%ig. Lsg. zers. das natürliche leicht und löst V_2O_5 leicht zu einer farblosen Thiosulfat enthaltenden Fl. A. Terreil (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 115, 116). — Konz. H_2SO_4 zers. unvollständig; schm. $KHSO_4$ zers.; sd. K_2CO_3-Lsg. nicht. Berzelius.

Dechenit bildet rhombische Pyramiden (0.8354 : 1 : 0.6538); meist gelblich- bis dunkelrote, auch nelkenbraune (Strich gelblich bis pomeranzengelb) kristallinische traubige oder dünnschalige Wärzchen; auch pseudomorph nach Bleiglanzoktaedern. D. 5.81 bis 5.83. Härte 3.5 bis 4. Schm. leicht vor dem Lötrohr zu gelblichem Glas. Gibt kein W., aber auf Kohle Pb-Körner, PbO-Beschlag und zuweilen As-Geruch. Bergemann (*Pogg.* **80**, (1850) 393). — Dieselbe Mineralspezies wie Eusynchit und Aräoxen [s. unter Pb und Zn]. Brush (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **24**, (1857) 116).

			Bergemann.	Nessler.
PbO	223	54.98	52.22	55.70
V_2O_5	182.6	45.02	47.51	45.12
PbO,V_2O_5	405.6	100.00	99.73	100.82

Dechenit aus Niederschlettenbach im Lautertal (Rheinbayern), dunkelrot, kristallinisch-traubig, D. 5.81; Mittel aus 3 Analysen. Bergemann. — Aus Zähringen bei Freiburg (Baden), gelbrote Krusten, D. 4.945 (?). Nessler (*Ber. Nat. Ges. Freiburg* **1854**). — Dechenit ist wohl in einem V. auf den Gruben Abendstern und Aetna in Leadville, rot bis zitronenfarben, mit 38.51% PbO, 9.07 ZnO, 2.59 Fe_2O_3, 0.48 CO_2, 36.86 SiO_2, 9.14 V_2O_5, 2.41 H_2O. M. W. Iles (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **23**, (1882) 381. [S. a. unter Pb, Zn, V.] — Zippé's in rhombischen Oktaedern kristallisierender *Vanadit* enthält 54.3% PbO, 45.7 V_2O_5. Tschermak (*Ber. Wien. Akad.* **44**, (1862) 147). Descloizit ist vielleicht veränderter Vanadit. Schrauf (*Pogg.* **106**, (1859) 355).

h) $PbO,2V_2O_5$. *Bleidimetavanadat.* — 1. Aus der Schmelze von V_2O_5 in einem Gemenge von PbJ_2 mit NaJ. A. Ditte (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1050). — 2. Fällen von $Pb(NO_3)_2$ mit $K_2O,2V_2O_5$. Berzelius. — Gelbe durchsichtige kurze Kriställchen. Ditte. Pomeranzengelber Nd. Leicht schmelzbar; beim Erkalten rote M. Etwas l. in W. gelb. Berzelius. Verd. HNO_3 färbt rot und löst sehr leicht. Ditte. Sd. K_2CO_3-Lsg. löst die Hälfte des V_2O_5. Berzelius.

A.[3] *Bleipervanadat.* $Pb(VO_4)_2$. — Aus gesättigter $(NH_4)VO_4$-Lsg. (das zu ihrer Darst. benutzte H_2O_2-W. muß durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ von H_2SO_4 befreit sein) und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Waschen mit H_2SO_4-freiem H_2O_2-W.; Trocknen im Exsikkator. — Gelber amorpher Nd. A. Scheuer (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 284).

	Berechnet	Scheuer. Gefunden		
Pb	47.36	46.93	46.94	46.90
V	23.34	23.01	23.00	23.11
Wirks. O	7.32	7.10	7.17	7.10

B. *Bleioxysulfodivanadat.* $Pb_2V_2O_5S_2$. — Aus $Pb_2V_2O_7$ und H_2S erhält man bei voller Rotglut eine Schmelze, die dann, wahrscheinlich zu der

Verb., erstarrt. Gef. Gew.-Zunahme 5.31% (ber. 5.01). — Schwarzes stark glänzendes kristallinisches Pulver. J. LOCKE (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 376).

C. *Blei, Vanadium und Halogene.* a) *Bleifluoridvanadat.* $PbFl_2,3Pb_3(VO_4)_2$. — Die blaugrüne Lsg. von Vanadinsäure in überschüssiger HFl löst etwas $PbCO_3$. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 313). — Aus der Schmelze der Bestandteile. — Erstarrungspunkt 916°. Bildet mit den Bestandteilen eutektische Gemische. AMADORI.

b) *Bleichloridvanadat.* $PbCl_2,3Pb_3(VO_4)_2$. α) *Allein.* — Ist komplexer *Vanadatapatit* $[Pb[(PbVO_3.O)_2Pb]_3]Cl_2$. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4449). — In der Natur als *Vanadinit.*

1. Mehrstündiges Schm. von 9 Mol. $PbO,3V_2O_5$ und 1 $PbCl_2$; langsames Erkaltenlassen. ROSCOE. Kristalle durch Schm. eines innigen Gemischs von V_2O_5 mit PbO und stark überschüssigem $PbCl_2$ bei Dunkelrotglut. Nach dem Erkalten wird das überschüssige $PbCl_2$ herausgel. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 77, (1873) 896). — 2. Aus $PbCl_2$, $(NH_4)_2HPO_4$ und überschüssigem NH_4Cl im Einschmelzrohr wie $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$ [S. 423]. E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* 17, (1890) 492).

Vanadinit ist hexagonal bipyramidal. Kleine kurze Prismen. 1:0.7122. Wichtigste Formen: m{10$\bar{1}$0}, c{0001}, a{11$\bar{2}$0}, x{10$\bar{1}$1}, u{21$\bar{3}$1}. (0001):(10$\bar{1}$1) = *39° 26′. (10$\bar{1}$1):(01$\bar{1}$1) = 37° 2′; (10$\bar{1}$0):(21$\bar{3}$1) = 30° 51′; (1$\bar{1}$20):(21$\bar{3}$1) = 26° 50½′. VRBA (*Z. Kryst.* 4, (1880) 353). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 827).] Frühere Messungen bei RAMMELSBERG (*Pogg.* 96, (1855) 249; *J. B.* 1856, 872); spätere bei ZEPHAROVICH (*Lotos* 1889, Nr. 9; *Z. Kryst.* 20, (1892) 294), V. GOLDSCHMIDT (*Z. Kryst.* 32, (1900) 563). Kristallographisches auch bei F. A. GENTH u. G. VOM RATH (*Z. Kryst.* 10, (1885) 462). Isomorph mit Pyromorphit, Mimetesit, Apatit. SCHABUS (*Pogg.* 100, (1857) 297). In Beresowsk Pseudomorphosen nach Pyromorphit. KOKSCHAROW (*Materialien z. Miner. Rußlands* II, 370). Vgl. a. GREY u. LETTSOM (*Brit. Miner.* 1858, 409, 410). Auch nierenförmige Aggregate von fein stengeliger bis faseriger Textur ohne deutliche Spaltbarkeit. Härte 2.75 bis 3. D. 6.66 bis 7.23. Gelb bis bräunlich-orange und braun, auch tief rubinrot bis orangerot; stark fettglänzend, auch nach Glasglanz hinneigend; durchscheinend bis undurchsichtig. Um Saïda (Oran) goldgelbe, teilweise in Rötlichgelb und Orangefarbe übergehende durchsichtige sowie gelbe oder bräunlichgelbe durchscheinende Kristalle. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 45). Braune fettglänzende hexagonale Säulen als Kruste auf Dolomit am Ostabhang des Gsenger, Niederösterreich. A. SIGMUND (*Miner. Mitt.* [2] 23, (1904) 87). Braune (I.) (D. 6 572) und orangerote (II.) tonnenförmige Kristalle auf der Mammoth-Goldgrube bei Oracle, Pinal Co., Arizona; auch blaßgrüne bis bräunlich-olivengrüne (III.), D. 7.109, als Ueberzug auf Quarz. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. 1887; *Z. Kryst.* 14, (1888) 294 [II]). — Brechungsindices der rubinroten Prismen aus der Old Mammoth-Grube in Arizona: $\omega = 2.354$, $\varepsilon = 2.299$ (C). Pleochroitisch (ω bräunlich rot, ε bräunlich gelb). H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *Z. Kryst.* 41, (1906) 419). — Verknistert stark vor dem Lötrohr. Schm. auf Kohle zu einer Kugel, die sich unter Funkensprühen zu Pb reduziert, wobei die Kohle gelb beschlägt. Mit Phosphorsalz in der äußeren Flamme ein rotgelbes, nach dem Erkalten gelbgrünes, in der inneren ein durch Cr grün gefärbtes Glas. Ist CrO in der Schmelze, so wird die Flamme blau. G. ROSE (*Pogg.* 29, (1833) 455). [Vgl. JOHNSTON (*Edinb. J. Sc.* [2] 5, 166; *Schw.* 63, (1831) 119).

Nach (1) graugelb. Kristallinische M., in deren Zwischenräumen Nadeln auftreten, und die, mit W. ausgekocht, ein Kristallpulver abscheidet. Gelbe wachsglänzende (wie das natürliche) hexagonale Prismen ohne Pyramidenflächen. ROSCOE. Gelbe durchsichtige fettglänzende Nadeln (regelmäßiges hexagonales Prisma). HAUTEFEUILLE. Nach (2) Kristalle von der Form des Apatits; weniger gut ausgebildet wie die des künstlichen Pyromorphits [S. 424]. WEINSCHENK. Krist. wohl aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft-CO_2 zu erhalten. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 327). D.[12] 6.707. ROSCOE. Schm. über 802°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 280).

Beim Eindampfen mit HNO_3 auf dem Objektträger wird Vanadinit tief rot. (Unterschied von Endlichit [s. Pb, As, V, S. 690]). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 44). — CCl_4 verflüchtigt aus dem glühenden Vanadinit V, während $PbCl_2$ zurück bleibt. (Quantitativ.) P. JANNASCH u. H. F. HARWOOD (*J. prakt. Chem.* [2] **80**, (1909) 127; **97**, (1918) 93). — Bildet Mischkristalle mit der Fl-Verb., mit Pyromorphiten und Mimetesiten. AMADORI.

Die Analyse der Verb. nach (1) [deren Zahlen nicht angegeben sind] ergibt 1 Mol. $PbCl_2$ auf 3 Mol. $Pb_3(VO_4)_2$. HAUTEFEUILLE.

			ROSCOE. nach (1)	BERZELIUS.	RAMMELSBERG. natürlich	STRUVE.
10Pb	2070	72.79	71.78	70.52	71.20	73.76
2Cl	71	2.53	2.25	2.54	2.23	2.46
6V	307.8	10.98	11.11	15.44	9.77	12.60
24O	384	13.70				
$Pb_{10}Cl_2V_6O_{24}$	2832.8	100.00				

Aus Zimapan; noch mit 0.72 % Fe_2O_3. BERZELIUS (*Schw.* **63**, (1831) 119). [Gehört hierher das „braune Blei von Zimapan", das, wie A. v. HUMBOLDT (*Gilb*, 18, (1804) 122, Fußnote) erwähnt, nach DELRIO 80.72 % PbO und 14.8 „Erithronium" enthält?] — Aus Windischkappel. RAMMELSBERG (*Miner. Chem.*, 316). — Aus Beresowsk; noch mit 3.08 P_2O_5. STRUVE (*Verh. Miner. Ges. Petersb.* **1857**; *J. B.* **1859**, 804). Weitere Analysen bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, *2. Aufl.*, *Leipzig* 1875, II, 290; *Ergänz.* I (1886) 252; II (1895) 863).

	GENTH. I.		GENTH. II.	GENTH (II). I.	GENTH (II). II.	KELLER. III.	COLLIE.	
PbO	79.43	78.36	78.31	77.49	77.47	77.96	80.0	79.6
Cl	2.39	2.49		2.41	2.46	2.69	2.5	2.4
V_2O_5	17.37	18.14	17.44	16.98	17.16	18.64	16.7	16.2

Aus Lake Valley, Donna Anna Co., New-Mexico. — I. Von der Sierre Bella, Ueberzug auf Wad aus mkr. bräunlich gelben Kristallen; mit 0.57 % P_2O_5 und 0.24 As_2O_5 auf 100 ber.; der Ueberschuß an Pb wahrscheinlich als Cerussit vorhanden. — II. Von der Sierra Grande wachsgelbe, orangegelbe bis hoch orangerote hexagonale Prismen, D. 6.862; die zweite Probe mit 0.39 P_2O_5 und 1.33 As_2O_5 Summe 100.26, GENTH bei GENTH u. VOM RATH (462). — I. (II.) tonnenförmige Kristalle aus der Mammoth-Grube [s. oben]; Summe 100.71 (101.39) mit 0.48 (—) Fe_2O_3, 0.29 (Spur) P_2O_5, 3.06 (4.30) As_2O_5; III. von H. F. KELLER analysierte grüne Abart, die dem Pyromorphit von Yavapai Co. (Arizona) gleicht; Summe 100.23 mit 0.04 Fe_2O_3, 0.18 CuO, 0.72 P_3O_5. GENTH (II). — Körnchen auf Kieselgalmei in Leadhills, noch mit 1.2 u. 1.4 % H_2O (ber. 78.2, 2.5, 19.3). N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 94).

	NORDSTRÖM.	GENTH.
Pb	6.67	78.39
PbO	71.99	
Cl	2.34	2.53
V_2O_5	17.61	18.04
	100.00	99.57

	JANNASCH.	
$PbCl_2$	9.98	9.73
PbO	69.30	68.64
V_2O_5	17.66	9.73
$PbCl_2,9PbO,3V_2O_5$	99.89	99.34

Wachsgelber fettglänzender Vanadinit, Härte 3, aus Bölet (Kirchspiel Undenäs in Westgotland), Summe mit 1.39 Fe_2O_3. TH. NORDSTRÖM (*Geol. Fören.* **4**, (1878) 209, 267; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 525, 526). — Bräunlich gelbe Kristalle und kugelförmige Gruppen aus Wanlockhead (Schottland). Summe mit 0.27 P_2O_5 und 0.34 As_2O_5. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 2. 10. 1885; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 492). — Aus Hillsboro (New Mexico), D. 6.88, schwefelgelb; die erste Probe dicke Tafeln, die zweite stengelige Kristalle; erste (zweite) Summe nach P. JANNASCH mit 0.35 (Spur) P_2O_5, 2.60 (2.03) As_2O_5. GOLDSCHMIDT (561). — Im Vanadinit der Kupfergrube Bena de Padru bei Ozieri, Sassari, $D.^{22.2}$ 6.78, fand C. RIMATORI 77.97 % PbO, 0.95 Cl, 19.55 V_2O_5, Spur P_2O_5, Summe 98.97. D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) II, 43; kurz erwähnt [5] 12, (1903) II, 81).

Erheblichere Mengen As_2O_5 führende Arten werden auch als *Endlichit* unterschieden. [S. bei Pb, As, V, S. 690.]

β) *Bleifluoridchloridvanadat.* $Pb(Fl,Cl)_2,3Pb_3(VO_4)_2$. — *Mischkristalle.* — Aus den Schmelzen. AMADORI.

c) *Bleibromidvanadat.* $PbBr_2,3Pb_3(VO_4)_2$. *Brombleivanadatapatit.* — Ist eine komplexe Verb. $[Pb\{(PbVO_3.O)_2Pb\}_3]Br_2$. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4449). — Schm. von 8 T. $PbBr_2$, 1 T. V_2O_5 und einem großen Ueberschuß NaBr. Waschen. — Goldgelbe glänzende und durchsichtige hexagonale Flitter, oft baumartig aneinander gelagert. L. in verd. HNO_3 nach Rotfärbung. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 13.00% $PbBr_2$, 87.00 $Pb_3(VO_4)_2$ (ber. 12.56, 87.44). A. DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 848; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 524).

D. *Bleichloridphosphatvanadat.* $PbCl_2,3Pb_3[(P,V)O_4]_2$. — *Mischkristalle.* — Aus den Schmelzen der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

E. *Vanadiumbleirhodanid [?].* — $K_3V(SCN)_6$ wird durch Bleilsgg. nach einiger Zeit weiß gefällt. A. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1900) 308).

F. *Calciumphosphat-Bleichloridphosphatvanadat.* — *Calciumvanadopyromorphit.* — In Leadhills traubenförmige M.M., D. 6.9 bis 7.0, Bruch muschlig. — Gef. 15.8% $Ca_3(PO_4)_2$, 11.4 (10.7) $PbCl_2$, 52.0 $Pb_3(PO_4)_2$, 19.2 $Pb_3(VO_4)_2$; außerdem 1.6 $Cu(OH)_2$, 0.6 Unl. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 94).

G. *Blei, Vanadium und Molybdän.* G.[1] *Bleimolybdat mit Bleivanadat.* — Natürliche Gemenge s. unter A[2], f) [S. 658].

G.[2] *Bleiphosphorvanadinmolybdate.* a) *15-Reihe.* — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt die konz. Lsg. von $6(NH_4)_2O,P_2O_5,9V_2O_5,6MoO_3,24H_2O$ dunkelrot. S. JACOBOWITZ (*Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumphosphorvanadinmolybdate, Dissert., Bern* 1909, 21).

b) *16-Reihe.* α) *Mit $4V_2O_5 : 12MoO_3$.* — In k. Lsg. gibt $Pb(NO_3)_2$ mit $5(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,12MoO_3,39H_2O$ einen hell orangegelben Nd., der beim Erwärmen heller [dunkler? P.] und voluminös wird, H. LAHRMANN (*Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumphosphorvanadinmolybdate, Dissert., Bern* 1904, 51); $6(NH_4)_2O,P_2O_5.4V_2O_5,12MoO_3,24H_2O$ (k. gesättigt) einen rotgelben Nd., der sich beim Erwärmen entfärbt, H. STAMM (*Ueber Phosphorvanadiummolybdate, Dissert., Bern* 1905, 23), einen hellorangefarbenen, der beim Erwärmen bräunlich und flockig wird. LAHRMANN (41).

β) *Mit $3V_2O_5 : 13MoO_3$.* — $Pb(NO_3)_2$ fällt aus $5(NH_4)_2O,P_2O_5,3V_2O_5.13MoO_3.xH_2O$ einen hell orangefarbenen Nd., der beim Erwärmen heller [dunkler? P.] und voluminös wird. LAHRMANN (43).

c) *17-Reihe.* — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gibt mit $6(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,13MoO_3,37H_2O$ in verd. und konz. Lsg. Ndd., die sich beim Erwärmen nicht ändern. F. TOGGENBURG (*Ueber Phosphorvanadinmolybdate, Dissert., Bern* 1902, 35).

d) *18-Reihe.* α) *Mit $7V_2O_5 : 11MoO_3$.* — $7(NH_4)_2O,P_2O_5,7V_2O_5,11MoO_3,34H_2O$ wird durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in konz. Lsg. orangefarben, in verd. nicht gefällt. TOGGENBURG (23).

β) *Mit $4V_2O_5 : 14MoO_3$.* — $Pb(NO_3)_2$ gibt mit $8(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,14MoO_3,24H_2O$ einen hell orangegelben Nd., der beim Erwärmen voluminös und dunkler wird. LAHRMANN (46).

e) *19-Reihe.* — $5(NH_4)_2O,P_2O_5,4V_2O_5,15MoO_3,33H_2O$ läßt durch $Pb(NO_3)_2$ einen hell orangegelben Nd. fallen, der beim Erwärmen ohne Farbenänderung voluminös wird. LAHRMANN (55).

Blei und Mangan.

A. *Bleimangan.* — Man schm. Pb und Mn zusammen und erhitzt auf 1500°. R. S. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 31). Reduktion der Oxyde mit Al wie bei Pb-W [S. 641] liefert die Metalle scharf getrennt. STAVENHAGEN u. SCHUCHARD. — Aus Schmelzen mit 0 bis 10.1% (2.8 At.-%) Pb scheiden sich zunächst Mn-Kristalle aus, bis die letztere Konz. erreicht und der Schmp. von 1228° auf 1197° gesunken ist. Entsprechend findet man auf der andern Seite

bei 1197° 12% Mn im Pb gel. Dazwischen (10 bis 88% Pb) liegt eine Mischungslücke, in der sich die Schmelze in eine Mn-reiche und eine Mn-arme Schicht sondert. Ist während der Krist. des Mn die Mn-reiche Schicht aufgezehrt, so scheidet sich unter Fallen der Temp. aus der Mn-armen Schicht das Mn bis zum Schmp. des Pb allmählich vollständig aus. WILLIAMS. [Nach seinen Angaben Diagramm auch bei K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 361).] — Die Schliffe zeigen bei 10% Mn nur eine Schicht, bei mehr Mn zwei; bei 97.5 bis 90% Mn und in den Mn-reichen Schichten zwischen überwiegenden Mn-Kristallen Pb-Kristallite von außerordentlich verschiedener Größe. Die bleireichen Schichten weisen am Umfange Mn-Kügelchen auf, im Innern häufig gut ausgebildete, ziemlich flächenreiche Mn-Kristalle mit Neigung zur Seigerung. — Nicht magnetisierbar. WILLIAMS. — Eine Pb-Mn-Legierung beschrieb auch J. F. ALLEN (*Chem. N.* 22, 194; *Dingl.* 198, 517; *C.-B.* 1870, 772).

B. *Blei, Mangan und Sauerstoff.* B.[1] *Plumbate.* a) *Manganometaplumbat.* [$MnPbO_3$.] — Aus $Mn(C_2H_3O_2)_2$ durch $CaPbO_3$. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* 234, (1896) 399). So kaum analysenrein zu erhalten. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 114). — Grauschwarzes kristallinisches Pulver aus mkr. olivfarbenen durchscheinenden sechsseitigen Tafeln. HÖHNEL.

b) $4MnO_2,PbO_2$. — Digerieren oder Kochen von überschüssigem $Mn(NO_3)_2$ oder $MnCl_2$ mit PbO_2. — Schwarzer Nd. W. GIBBS u. PARKMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 39, (1865) 58). — Spez. Widerstand des unter etwa 10000 Atm. gepreßten Pulvers $10^4 \sigma = 7000 (1 + 0.0014 t)$. Er nähert sich dem des MnO_2, sein Temp.-Koeffizient dem des PbO_2. F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 862). — Gef. im wasserhaltigen 35.10% Mn, 32.49 Pb, 24.87 O, 7.52 H_2O; im wasserfreien 37.96 Mn, 35.13 Pb, 26.91 O (ber. 37.48, 35.26, 27.26). PARKMAN.

B.[2] *Verbindungen der Mangansäuren.* a) *Manganite.* a[1]) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — MnO schm. mit PbO zu einem grünen Glase, das sich an der Luft höher oxydiert und braunrot wird. BERTHIER.

a[2]) $PbMnO_3,H_2O$. — Aus $PbMnO_4$, wenn dieses zum Oxydieren oder Bleichen benutzt wird. — Erhitzen an der Luft führt in $PbMnO_4$ über. Neutrale und alkal. Fll. lösen und zers. nicht. A. JOLLES (*D. R.-P.* 41348, 28. 10. 1886).

a[3]) $PbO,3MnO_2$. *Bleiorthomanganit.* $PbMn_3O_7$. — Im *natürlichen* ist ein Teil des Pb durch Mn vertreten. $(Mn,Pb)Mn_3O_7$. — *Coronadit* aus dem Coronado-Gange im Clifton Morenci-Bezirk, Arizona. — Schwarz mit bräunlichschwarzem Strich, feinfaserig. Härte etwa 4, D.[22] 5.246. — Gef. nach Abzug von 0.34% MoO_3 als $PbMoO_4$: 6.11% MnO, 26.96 PbO, 56.68 MnO_2; außerdem 0.10 ZnO, 0.91 FeO, 0.05 CuO. 1.03 H_2O. W. LINDGREN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 18, (1904) 448; *U. S. Geol. Surv. Bull.* 262, (1905) 42). Ein natürliches Manganobleimanganit aus Sardinien ist eisenhaltig. [S. ds. Handb. IV, 3.]

a[4]) $PbO,5MnO_2$. — Man erhitzt ein inniges Gemenge von $KMnO_4$ mit etwas überschüssigem $PbCl_2$ im Tiegel auf Rotglut und wäscht KCl und überschüssiges $PbCl_2$ durch sd. W. und Dekantieren fort. — Schwarzes dichtes kristallinisches Pulver. Konz. Säuren greifen nicht an. Königswasser löst. J. RISLER (*Bull. soc. chim.* [2] 30, (1878) 112).

	Berechnet	RISLER. Gefunden	
Pb	31.41	32.3	30.50
Mn	41.88	39.0	40.42

b) *Manganat.* $PbMnO_4,2H_2O$. — 1. Aus äq. Mengen $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und K_2MnO_4 in der Kälte. JOLLES. — 2. Kann auf dieselbe Weise wie $Fe_2(MnO_4)_3$

bzw. $MnFe_4(MnO_4)_7$ durch Erwärmen gemischter Mn^{II}-Pb-Lsg. in starker HNO_3 mit festem $KClO_3$ nicht erhalten werden. J. B. HANNAY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 270). — Schokoladenbraunes Pulver. Bei 150° wasserfrei und dunkelbraun. Oxydiert und bleicht stark. Z. B. setzt man die Verreibung in W. zu sd. $K_4Fe(CN)_6$- oder Farbstoff-Lsg. JOLLES.

c) *Permanganat.* — $KMnO_4$ gibt mit $Pb(NO_3)_2$ einen braunen Nd., l. in k. HNO_3 braun. FORCHHAMMER.

C. *Blei, Mangan und Schwefel.* a) $3Mn_2S,PbS$ [?]. — *Plumbomanganit*, wahrscheinlich vom Harz (Universität Glasgow), stahlgrau, bronzefarbig angelaufen, kristallinisch, D. 4.01, hat 49.00% Mn, 30.68 Pb, 20.73 S, Summe 100.41 (ber. 49.62, 31.13, 19.25). J. B. HANNAY (*Miner. Mag.* **1**, (1877) 149; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 109).

b) *Manganosulfid mit Bleisulfid.* — *Manganhaltiger Bleiglanz* aus Hartenrod bei Gladenbach (Hessen) bildet bleigraue (Strich schwarzgrau) stark metallglänzende Häufungen von Würfelchen, Härte 2.5, D. 7.11; enthält 1.13 (1.26)% Mn, 83.45 (83.58) Pb, 0.83 (0.83) Fe, 0.14 (0.14) Ag, 13.70 (13.90) S. FR. SANDMANN (*Ann.* **89**, (1854) 371).

D. *Blei, Mangan und Halogene.* a) *Manganobleichlorid.* — Die gemischten Schmelzen von $MnCl_2$ und $PbCl_2$ geben ein einfaches Eutektikum bei etwa 70 Mol.-% $PbCl_2$ und 408°. Kristallisationsbeginn:

Mol.-% $PbCl_2$	0	5	10	20	30	40	50	60	80	90	95	100
t°	650	635	627	600	574	540	510	463	429	460	485	495

C. SANDONNINI u. G. SCARPA (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) II, 67).

b) *Manganobleijodid.* Mn_2PbJ_6,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) bei 100°. P.] Bildungswärme $2MnJ_2 + PbJ_2 = 1.5$ WE. — Lösungswärme in 40 T. W. von 15° +43.9 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 409).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus der gesättigten Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. MnJ_2-Lsg. nach dem Eindampfen zur Sirupdicke. Bildungswärme +48.1 WE. — Bräunlichrote kleine Kristalle. W. und A. scheiden PbJ_2 ab. Lösungswärme —8.5 WE. MOSNIER (408).

		MOSNIER.	
Mn	9.70	9.58	9.62
Pb	18.27	18.08	18.12
J	67.25	66.98	67.05
H_2O	4.76	4.70	4.72
$Mn_2PbJ_6,3H_2O$	99.98	99.34	99.51

E. *Bleisalze der Mangancyanwasserstoffsäuren.* a) *Bleimanganocyanid.* — $K_4Mn(CN)_6$ gibt mit Bleisalzen einen gelben Nd., der leicht zu trocknen und unverändert aufzubewahren ist. A. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 193).

b) *Bleimanganicyanid.* — $K_3Mn(CN)_6$ fällt Bleisalze braun. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* **42**, (1837) 114).

F. *Blei, Mangan und Silicium.* a) *Allein.* a¹) $(Mn,Pb)_3Si_2O_7$. — *Barysilit* [S. 610] der Harstigsgrube enthält 3.5% MnO. A. SJÖGREN u. C. H. LUNDSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh* **1888**, 7; *N. Jahrb. Miner.* **1890**, I, 24). — Aus den Jakobsberger Mn-Gruben blaßgelbe diamant- bis fett- oder glasglänzende Platten, D. 6.53, Härte 4. Der krist. (mehr derbe) nach R. MAUZELIUS (N. SAHLBOM) mit 3.05 (2.83)% MnO, 77.63 (77.70) PbO, 16.61 (16.50) SiO_2, Summe mit Verunreinigungen, z. B. 1.75 (0.52) CaO, 99.95 (99.87). G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* **6**, (1916/17) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1922**, I, 27).

a²) $Mn_2O_3,2PbO,2SiO_2$. *Oder* $PbO,MnO_2.SiO_2$. — Natürlich als *Kentrolith* (von κέντρον, Stachel). — Dunkel rötlichbraune (Pulver kaffeebraun) rhombische Prismen mit {110}, {111}, {100}, a : b : c = 0.633 : 1 : 0.784, deutlich spaltbar nach {110},

gewöhnlich etwa parallel zu Gruppen (stachelartig) vereinigt. D. 6.19; Härte 5. Der frische Bruch wird an der Luft allmählich schwarz. Schm. vor dem Lötrohr auf der Kapelle zu einer schwarzen M. L. in verd. HNO_3 (1 : 3 Vol.) unter Hinterlassung eines schwarzen, Mn und Si enthaltenden Rückstandes. L. in HCl unter Entw. von Cl und Abscheidung von SiO_2. VOM RATH u. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* 3, (1880) 113); A. DAMOUR u. G. VOM RATH (*Z. Kryst.* 5, (1881) 32). — Ueber schwedischen s. G. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 16, (1894) 153); G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 5, (1914) Nr. 10; 6, (1916/17) Nr. 21, 136).

	Berechnet für $Mn_2O_3,2PbO,2SiO_2$	Berechnet für MnO_2,PbO,SiO_2	DAMOUR.		RIMATORI.
$Mn_2O_3(MnO_2)$	21.83	(23.52)	22.26	(24.50)	(18.87)
PbO	61.59	60.27	59.79		60.02
SiO_2	16.58	16.21	15.95		17.71
	100.00	100.00	98.00	100.24	100.27

Aus Süd-Chile. DAMOUR. — Aus Bena de Padru bei Ozieri (Sassari), braunrote bis fast schwarze Kriställchen, $D.^{16.3}$ 5.43, Härte 4. Summe mit 0.33 % CaO, 1.55 Fe_2O_3, 1.79 H_2O; auch Spuren von MgO und CuO. RIMATORI bei D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 696).

Ueber noch mehr Fe enthaltende Arten s. ds. Handb. IV, 3. Ersetzt Fe^{III} vollständig das Mn^{III}, so bezeichnet man das Mineral als *Melanotekit.*

b) *Mit Calcium.* — $4(Ca,Mn,H_2)O,5PbO,5SiO_2$ *oder* $3(Ca,Mn,H_2)O,4PbO,4SiO_2$. — Eine dieser Formeln hat der *Ganomalith* [S. 615]. G. CESÀRO (*Mem. Soc. Sci. Liège* [3] 5, (1904) 1; *Z. Kryst.* 42, (1907) 201). Solcher von Jakobsberg enthält 2.29 % MnO. — *Glaukochroit* ($CaMnSiO_4$) von Franklin, N. J., enthält 1.74 % PbO. S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 8, (1899) 359; *Z. Kryst.* 32, (1900) 233).

	SAHLBOM. I.	SAHLBOM. II.
CaO	10.42	7.31
MnO	2.88	2.78
PbO	66.53	70.14
SiO_2	17.74	17.21
	99.11	98.49 [98.39?]

Möglichst reiner Ganomalith I. von Jakobsberg, II. Långban, optisch negativ. Summen mit verschiedenen kleinern Beimengungen. N. SAHLBOM bei G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 6, (1916/17), Nr. 21, 1; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 26).

c) *Mit Magnesium und Calcium.* — Für ein solches Silikat wurde ursprünglich *Ganomalith* gehalten. — *Barysilit* [S. 610] hat die genaue Formel $(Ca,Mg,Mn,H_2)O,4PbO,3SiO_2$. CESÀRO.

G. *Blei, Mangan und Vanadium.* $7MnO,4PbO,2V_2O_5,3H_2O$. — *Pyrobelonit.* — Von πῦρ = Feuer und βελόνη = Nadel. — Radialstrahlige erbsengroße Häufungen tief roter haarfeiner Nadeln, rhombisch-prismatisch, a : b : c = 0.80402 : 1 : 0.65091. Pulver orangegelb oder rötlich. D. 5.377; Härte 3.5. Steht dem Descloizit [$Zn_2(OH)VO_4$] nahe. — Gef. von R. MAUZELIUS in dem von Långbanshyttan im Mittel aus 2 Analysen an 0.48 g Material 25.01 % MnO, 48.82 PbO, 20.03 V_2O_5; ferner 0.79 CaO, 0.60 MgO, 0.47 FeO, 0.05 P_2O_5, 0.21 SiO_2, sodaß 3.02 H_2O bleiben. G. FLINK (*Geol. Fören.* 41, (1919) 433; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 35).

Blei und Arsen.

I. Blei und Arsen allein und mit Sauerstoff. A. *Arsenblei. Bleiarsenide.* A.[1] *Allgemeines und Verschiedenes.* — *Bleischrot* enthält 0.4 bis 3.0 % As, BOLLEY; mit abnehmender Feinheit 0.2 bis 0.35 %. B. KERL (*Muspratt's Chem.*, 4. *Aufl.*, *Braunschweig* 1888, I, 1647).

a) *Darstellung.* — [S. a. unter A.[2]] — 1. Zweimaliges Pressen des Gemenges unter 6500 Atm. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 5, 229; *Ber.* 16, (1883) 324). — 2. Eintragen von As in schm. Pb. Keine Feuererscheinung. BOLLEY. Schm. von Pb mit As, mit Borsäure, A. DESCAMPS (*Compt. rend.* 86, (1878) 1065); mit etwas Tierkohle im luftleeren zugeschm. Porzellangefäß. Mit über 60% As. W. HEIKE (*Intern. Z. Met.* 6, (1914) 50). Bleireiche Legierungen aus der mit 34% As und Pb unter Durchmischen mit CO_2. K. FRIEDRICH (*Metall.* 3, (1906) 42). — 3. Einw. von As-Dämpfen auf Blei. DESCAMPS; G. A. KÖNIG (*Z. Kryst.* 38, (1904) 544). — 4. Reduktion von $Pb_3(AsO_4)_2$ im Kohlentiegel, FOURNET; durch KCN. DESCAMPS.

b) *Das System.* — Die Metalle sind (bis 82.3 At.-% As) fl. vollkommen mischbar. Verbb. treten [im Gegensatz zu den Angaben unter A.[2]] nicht auf. Mischkristalle erscheinen auf der Bleiseite nicht, auf der As-Seite höchstens in geringem Grade. Eutektikum bei 8.25 At.-% As und 288°. HEIKE (57). Im fl. Zustande und während des Abkühlens (auch bei schnellem) entmischen sich die Legierungen. Ihr Schmelzdiagramm (0 bis 34.4% As) besteht aus einer eutektischen Graden bei 292° und zwei auf ihr sich schneidenden Kurvenstücken. Das kürzere setzt beim Erstarrungspunkt des Pb ein. Der Beginn der Krist. wird durch As zunächst erniedrigt und steigt dann (vom Eutektikum bei 2.5 bis 3% As ab) wieder. Das nach der As-Seite gerichtete Kurvenstück wird nicht horizontal und fällt nicht ab. Der Höchstpunkt der Kurve und die Zus. des auf der As-Seite sich ausscheidenden Körpers konnten nicht festgestellt werden. FRIEDRICH (52). Das Maximum der Liquidus bei 34.4% As und 563° dürfte intermediären Kristallen von der Zus. Pb_3As_4 entsprechen. W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1912, I, 863). Der Schmp. des Pb sinkt durch 0.38 bis 4.9 At.-% Pb bis auf 291.75°; atomare Erniedrigung 5.9 (5.33). C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). [S. a. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 37, (1905) 1283).] Der Verlauf der Potentialkurve gegen Pb in n. $Pb(NO_3)_2$ [s. unter c)] deutet darauf hin, daß sich Pb in festem As löst, nicht auf das Bestehen von Verbb. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* 1908, I, 108).

c) *Eigenschaften.* — Die spröde Legierung nach (2) unter a) mit $^1/_6$ T. As hat blättriges Gefüge. BOLLEY. Die Schliffe zeigen u. Mk. Bleikristalle (durch verd. HNO_3 dunkel) nur unten oder in allen Zonen, in diesen dann mit As-Kristallen, die an der Oberfläche allein in einem Eutektikum auftreten können, das sich meist in einen hellen und einen dunkeln Körper auflöst. FRIEDRICH (50). Nach (4) unter a) mit weißem Bruche und halber Dehnbarkeit. FOURNET. — Durch geringen Zusatz von As erhält das geschm. Pb die Fähigkeit, beim Gießen Tropfen zu bilden, die nach dem Erstarren rund sind (die von Pb-Sn ei- oder nadelförmig). KERL. [Näheres über diese Erzeugung von *Schrot* oder *Bleihagel* in den Handbüchern der mech. Technologie, auch bei KERL.] — Tempp. der beginnenden Erstarrung [die eingeklammerten Zahlen von einer andern Vers.-Reihe wie die übrigen] nach FRIEDRICH (44):

%As	0	0.4	0.8	1.2	2.0	(3.3)	4.0	(10)	(20)	(26.3)	27.2	34.4
t°	327	323	319	309	292	(317)	337	(411)	(482)	(513)	531	263;

nach HEYCOCK u. NEVILLE:

At.-% As	0.0708	0.226	0.364	0.528	0.763	1.271	2.092	4.544	8.102	—0.378	0.950	5.00
Atom. Abfall	4.94	5.97	6.02	5.91	5.75	5.74	5.60	5.22	4.38	—6.00	5.94	5.18

Das As-Mol. scheint sich fortschreitend zu polymerisieren. HEYCOCK u. NEVILLE. Nach HEIKE (50):

Gew.-% As	0.2	1	2	3	4	6	10	20	26	28	30	40	54.1	62.8
At.-% As	0.55	2.7	5.3	7.8	10.3	15	23.5	40.8	49.2	51.8	54.2	64.8	76.5	82.3
t°	319	307	296	(288)	309	346	382	453	499	511	525	591	669	709

Die Seigerung ist bei wenig As (z. B. 6 %) stark und nimmt mit wachsendem As-Gehalt ab. HEIKE (53). — Das Pb läßt sich nicht vollständig ausschm., weil sein Schmp. zu nahe bei dem des Eutektikums liegt. FRIEDRICH (52). — Längeres Weißglühen im Kohlentiegel entfernt As völlig. FOURNET. — Potential gegen Pb in n. $Pb(NO_3)_2$ nach PUSCHIN:

At.-% As	15	34	[illegible]	50	62	75	100
Millivolt	0	—4	6.4	7.3	16.2	20.0	380.0

— Sehr unbeständig an der Luft. Aufbewahren in ausgekochtem W. oder einem Kohlenwasserstoff. DESCAMPS. Die sehr lebhaft glänzenden arsenreichern Legierungen laufen an der Luft bald an. HEIKE (53). Legierungen mit höchstens 3 bis 4% As widerstehen (nach dem Pressen zu Rohren) Säuren besser als das teurere Pb-Sb. „REICHER TROST" (*Met.* 1919, 299, 301). H_2SO_4 von 66° Bé. verhält sich gegen die Legierung mit 10% As sehr ähnlich wie gegen die mit 10% Sb. Die Zers. ist langsam und hört bei 240° auf. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 211; *Dingl.* **216**, (1875) 322).

A.[2] *Einzelne Legierungen.* — Verbb. bestehen nicht. [S. unter A.[1]] Die folgenden Formeln geben also nur die Zus. an. PETERS.

a) Pb_9As. — Einw. von As-Dämpfen auf geschm. Probirblei (20 Stdn.). [Genaueres bei Cu_3As (ds. Handb. V, 1, 1224)]. — Hämmerbar. Bei Kerben und scharfem Umbiegen Bruch mit gleichmäßigem sehr feinem Korn. — Gef. 96.10% Pb, 3.75 As, Summe 99.85, Pb : As = 9.27 : 1. KÖNIG.

b) Pb_2As. — Erhitzen von Pb_3As_2 in Borsäure. — Gef. 15 bis 16% As. DESCAMPS.

c) Pb_3As_2. — [Im Original Druckfehler in der Formel.] — Höheres Erhitzen von Pb_3As_4 in Borsäure. — D. 9.76. — Gef. etwa 80% Pb. DESCAMPS.

d) PbAs. — Reduktion von $Pb_3(AsO_4)_2$ durch KCN. — D. 9.55. Glänzend. DESCAMPS.

e) Pb_3As_4. — 1. Man läßt überschüssiges As auf Pb in Ggw. von Borsäure bei möglichst niedriger Temp. wirken, bis sich keine As-Dämpfe mehr entw. — 2. Man führt im H-Strom As-Dämpfe auf geschm. Pb im Schiffchen. Weniger gut als (1). — D. 9.65. DESCAMPS. — [Ist diese D. und die von d) richtig, so müßte e) mehr Pb als d) enthalten. PETERS.]

B. *Bleiarsenite.* B.[1] *Kristalloid.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung und Allgemeines.* — [Auch SIMON (s. unter c) gibt keine Formel an.] — Aus $AsCl_3$-Lsg. durch bleihaltigen Eisenkies in Kristallen. E. MASING (*Pharm. Z. Rußl.* 28, (1889) 753). — L. in NaOH; unl. in KOH. A. REYNOSO (*Compt. rend.* **31**, (1850) 68). [S. a. unter b).] Unl. in NH_3 und NH_4-Salzen (auch dem Arsenit). WITTSTEIN. [Gilt dies für c)?] — Anw. als insektentötende Mittel, die bei 2‰ig. Verd. unschädlich für Menschen und Haustiere sind. F. HERRMANN (*Landw. Jahrbb.* **56**, *Ergänz.* I, 99, *C.-B.* 1921, III, 503).

b) $3PbO,As_2O_3,xH_2O$. *Bleiorthoarsenit.* $Pb_3(AsO_3)_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Teilweise [oder immer?] wasserhaltig. — 1. Man fügt zu überschüssiger $Pb(NO_3)_2$-Lsg. $Na_2As_2O_4$ und trocknet an der Luft. So mit etwa 7% H_2O. C. REICHARD (*Ber.* **31**, (1898) 2166 [II]). — 2. Aus Bleiessig [$2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$] durch sd. wss. As_2O_3, O. B. KÜHN (*Arch. Pharm.* **119**, (1852)

267); durch saure Kaliumarsenitlsg. Filhol (*J. Pharm. Chim.* [3] **14**, (1848) 331; *Ann.* **68**, (1848) 311); C. Reichard (*Ber.* **27**, (1894) 1024 [I]). – 3. Aus Alkaliplumbitlsg. durch alkal. Lsg. von As_2O_3. A. Streng (*Ann.* **129**, (1864) 241). Das Alkali läßt sich nicht völlig fortwaschen. Stavenhagen.

Nach (1) weißes Pulver, Reichard (II); (2) weißer Nd., anfangs fein körnig, dann flockig. Kühn. — Am Licht langsame Schwärzung. Kühn. Der weiße Nd. nach (2) wird beim Trocknen an der Luft grau bis schwärzlich (wahrscheinlich B. von Pb_2O). Reichard (I). — Erhitzen färbt den wasserhaltigen Nd. (1) ohne Abspaltung von As_2O_3 dunkelgelb, dann schwarz und schm. an den Rändern, die dabei rotbraun werden. Die erkaltete M. ist gelbgrünlich, mit muscheligem Bruch. Der Nd. (2) schm. in Rotglut unter Aufblähen und Verlust von wenig As_2O_3 zu einer gelbgrünen M., die nach dem Erkalten grauschwarz wird. Reichard. — W. löst kaum, entzieht beim Kochen etwas As_2O_3. Nicht völlig unl. in KOH. Kühn. — Unl. oder äußerst schwierig l. in KOH, ll. in NaOH. Entw. aus NH_4-Salzen schon in der Kälte lebhaft NH_3. Reichard (I). — Ll. in HNO_3 und in Essigsäure. Kühn.

		Reichard.	
	nach	(1)	(2)
Pb	71.56	71.62	71.15
As	17.33	17.40	17.54
O	11.11		11.31
$Pb_3As_2O_6$	100.00		100.00

			Kühn. (2)
3PbO	669	77.17	75.53
As_2O_3	198	22.83	21.25
$3PbO,As_2O_3$	867	100.00	98.57

Die ersten Zahlen ber. von Reichard (I); Reichard (II) ber. 71.62 % Pb, 17.30 As. — [(1), und auch (2)?, wohl bei 130° getrocknet. In (2) wohl O aus der Differenz.] — Summe einschließlich 0.51 Sb_2O_3, 1.28 H_2O. Streng.

β) Mit 1 Mol. H_2O. — Aus verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und K_3AsO_3. Trocknen an der Luft. — Weißer Nd. Beim Erhitzen sehr bald schwarz. Wl. in W.; ll. in verd. Säuren. — Gef. 75.02 % PbO, 22.54 As_2O_3, 1.99 H_2O, Summe 99.55 (ber. 75.57, 22.40, 2.03). A. Stavenhagen (*J. prakt. Chem.* **159**, bzw. [2] **51**, (1895) 33).

c) $2PbO,As_2O_3$. *Bleipyroarsenit.* $Pb_2As_2O_5$. — 1. Man läßt As_2O_3 durch glühendes PbO streichen. Die M. kommt schnell in glühenden Fluß. Bei anderm Verhältnis der Stoffe wird etwas Pb reduziert oder sublimiert etwas As. J. F. Simon (*Pogg.* **40**, (1837) 435). Es entsteht ein Gemenge aus PbO, As_2O_3 und As_2O_5. Stavenhagen (34). — 2. Aus einem normalen Bleisalz und $K_4As_2O_5$. Filhol. Am geeignetsten. Stavenhagen (34). — 3. Man setzt $K_2As_4O_7$ zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$, löst den mech. mit niedergerissenes As_2O_3 enthaltenden Nd. in Essigsäure, fällt mit NH_3 und trocknet bei 130°. Reichard (I, 1023). — 4. Aus Bleiessig durch eine gesättigte Lsg. von As_2O_3 in NH_3. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* **11**, (1819) 233). Brauchbar. Stavenhagen (34). — 5. Man setzt mit überschüssigem NH_3 vermischte Lsg. von 2 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu der wss. von 1 Mol. As_2O_3 und trocknet bei 100°. Ch. L. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **15**, (1862) 218; *J. prakt. Chem.* **87**, (1862) 117).

Nach (1) schwefelgelbe email- oder glasartige leichtfl. M., Simon; sonst weiß. — Das weiße Pulver nach (4) schm. unter Verlust von gebundenem H_2O zu einem gelblichen sehr idioelektrischen Glase. Berzelius. Selbst in größter Hitze unverändert. Simon. Beim Glühen Reduktion unter Entw. von As_2O_3 und Schwärzung. Reichard (I, 1024). — Entw. aus NH_4-Salzen schon in der Kälte NH_3 und geht in basische Bleisalze über. Reichard (I, 1024). — Anw. s. unter a) [S. 667].

		Reichard.
Pb	64.28	64.04
As	23.29	23.12
O	12.43	12.84
$Pb_2As_2O_5$	100.00	100.00

			Berzelius.
2PbO	446	69.26	68.7
As_2O_3	198	30.74	31.3
$2PbO,As_2O_3$	644	100.00	100.0

[O von Reichard, As_2O_3 von Berzelius wohl aus der Differenz gef.]

d) $3PbO,2As_2O_3,3H_2O$. *Bzw.* $Pb_3H_6(AsO_3)_4$(?). — Aus $Pb(NO_3)_2$ und $K_2O,2As_2O_3$ oder $2Na_2O,3As_2O_3$. Trocknen bei 100°. Bloxam. Mit Alkaliarsenit und überschüssigem As_2O_3 nicht zu erhalten. Stavenhagen (35).

e) PbO,As_2O_3. *Bleimetaarsenit.* $Pb(AsO_2)_2$. — 1. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und sd.-gesättigtem wss. As_2O_3. Kühn. — 2. Aus normalem Bleisalz durch eine sd.-gesättigte Lsg. von As_2O_3 in NH_3. Berzelius. Brauchbar. Stavenhagen (34). Aus verd. Lsgg. A. Schafarik (*Ber. Wien. Akad.* [II] 47. (1863) 256). — 3. Aus normalem Bleisalz und $KAsO_2$. Filhol. — Weißes Pulver, Berzelius; grobkörniges, u. Mk. warzig-rauhe Kugeln aus konzentrisch gelagerten Prismen. D.[23] 5.85. Schafarik. U. Mk. nicht kristallinisch. Stavenhagen (34). — Wird beim Reiben im Mörser stärker el. als S. — Schm. beim Erhitzen unter Verlust von etwas As_2O_3 und gebundenem H_2O zu einem gelblichen sehr idioelektrischen Glase. Swl. in W. — Gef. 52.64% PbO, Rest As_2O_3 (ber. 53.47). Berzelius.

B.[2] *Kolloides Arsenit.* — Man versetzt die Lsg. von 2 g lysalbinsaurem Na in 20 ccm W. mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., so lange ein Nd. entsteht, filtriert, wäscht mit ausgekochtem W., löst in stark verd. NaOH, versetzt mit Na_2HAsO_3, läßt die weiße milchige Fl. mehrere Stdn. stehen, filtriert, dialysiert, auch noch nach beträchtlichem Sedimentieren, bis das Außenwasser frei von As ist, engt das im auffallenden Lichte milchigweiße, im durchfallenden gelbweiße Filtrat auf dem Wasserbad etwas ein, versetzt mit abs. A. und Ae., filtriert nach einiger Zeit die gelbe körnige M. und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. — Hellgelbes in W. ll. Pulver. Aus der Lsg. in eine Spur NaOH enthaltendem W. über H_2SO_4 in der Leere bräunlichgelbe Lamellen. Ll. in W. zu einer weißen, bläulich stichigen Fl., im durchfallenden Licht schwach gelblich. Das sechsfache Vol. n. NaCl-Lsg. verändert auch beim Erwärmen nicht; das fünffache Vol. gesättigter scheidet beim Kochen Flocken aus. Das fünffache Vol. 0.5 n. Na_2HPO_4 wirkt nicht; das von n. $CaCl_2$ gibt erst beim Erwärmen Trübung, nach längerem Stehen Flocken. — Gef. 9.64% Pb, 4.60 AsO_3, 7.0 H_2O (bei 100°). A. Dexheimer (*Über die Darst. anorg. Kolloide in kolloidalen organ. Medien, Dissert., Erlangen* 1910, 53).

C. *Bleiarsenate.* C.[1] *Pb^{II}-Salze.* C.[1,a] *Kristalloid.* a) *Allgemeines.* — 1. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ scheidet überschüssiges $Na_3(AsO_4)_2$ ein basisches Salz ab. Graham (*Phil. Trans.* 133, (1833) 266). Fällt man $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Na_3AsO_4 und Na_2HAsO_4, wobei teils die ersteren, teils die letzteren Verbindungen im Überschuß und die Konzz. 0.4 Mol. PbO bzw. As_2O_5/l sind, so entsteht ein *$Pb_3(AsO_4)_2$* nahe kommender Nd. ($PbO : As_2O_5 = 2.96$) aus überschüssigem Na_2HAsO_4 durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$, ein etwa *$PbHAsO_4$* entsprechender ($PbO : As_2O_5 = 2.19$ oder 2.12) aus überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ durch Na_2HAsO_4 oder aus überschüssigem Na_2HAsO_4 durch $Pb(NO_3)_2$. Sonst bilden sich andersbasische Verbb. oder Gemenge ($PbO : As_2O_5 = 3.14$ bis 3.36). C. C. McDonnell u. C. M. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2034). — 2. Im System $Na_2HAsO_4 : Pb(NO_3)_2$: viel H_2O findet sich bei 25° nur die eine Verb. *$PbHAsO_4$*. B. E. Curry u. T. O. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1687). Aus $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt Na_2HAsO_4

Gemenge von $PbHAsO_4$ und *$Pb_5(OH)(AsO_4)_3$*. Ist die Rk. bei niedriger Temp. zum Gleichgewicht gelangt, so besteht, namentlich bei höherer Konz., der Nd. hauptsächlich aus *$PbHAsO_4$*. Bei unendlicher Verd. bildet sich zuerst fast reines $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$, namentlich bei stark überschüssigem Na_2HAsO_4 und bei höherer Temp. G. E. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2026). 1 T. Na_2HAsO_4,7 oder $12H_2O$ liefert mit 2 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$, einen Nd. von *$Pb_3(AsO_4)_2$*, mit $Pb(NO_3)_2$ (1.7 T. auf 1 T. Na_2HAsO_4) dagegen *$PbHAsO_4$*, dem sich gelegentlich $Pb_3(AsO_4)_2$ oder $Pb(HAsO_4)_2$ beimischt. Durch rohes Na_2HAsO_4 fällt aus 2.5 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ ein Gemenge von $Pb_3(AsO_4)_2$ mit $PbHAsO_4$, aus $Pb(NO_3)_2$ entweder ein Gemenge oder $PbHAsO_4$ oder $Pb_3(AsO_4)_2$. Es ist gleichgültig, ob das Acetat oder Nitrat zum Arsenat oder umgekehrt gesetzt wird. SP. U. PICKERING (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 35; *J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 309). Na_2HAsO_4 fällt ein je nach der Art des l. Bleisalzes, nach Temp. und Konz. wechselndes Gemenge von $Pb_3(AsO_4)_2$ und $PbHAsO_4$. E. J. SMITH (*Mass. State Board Agr. Ann. Report* **45**, (1897) 357) bei [wie auch die folgenden Angaben] H. V. TARTAR u. R. H. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1844); MC DONNELL u. SMITH (2031). Das Gemenge wurde als Insektenvertilgungsmittel zuerst von MOULTON (*Mass. Board Agric. Report* **41**, (1894) 282) dargestellt. TARTAR u. ROBINSON. Unter sonst gleichen Umständen befördert $Pb(C_2H_3O_2)_2$ die B. von Pb_3AsO_4, $Pb(NO_3)_2$ die von $PbHAsO_4$. HOLLAND u. REED (*24. Ann. Report Mass. Agr. Exp. Sta.*) Die Rkk. sind: $3Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2Na_2HAsO_4 \rightarrow Pb_3(AsO_4)_2 + 4NaC_2H_3O_2 + 2CH_3CO_2H$ und $Pb(NO_3)_2 + Na_2HAsO_4 \rightarrow PbHAsO_4 + 2NaNO_3$. $PbHAsO_4$ weicht etwas von der theoretischen Zus. ab, weil zum kleinen Teil eine unbekannte Sekundärrk. verläuft. HAYWOOD (*Bur. Chem., U.S Dept. Agr., Bull.* **105**, (1907) 165); TARTAR u. ROBINSON; MC DONNELL u. SMITH (2031). Das aus $Pb(NO_3)_2$ entstehende Prod. ist meist etwas stärker basisch als $PbHAsO_4$, SMITH; weil sich gewöhnlich etwas $Pb_3(AsO_4)_2$ beimengt. Doch verläuft die Rk. fast theoretisch nach der zweiten der obigen Gleichungen. HAYWOOD u. MC DONNELL (*Bur. Chem., U.S Dept. Agr., Bull.* **131**). Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2HAsO_4 in geeigneten Verhältnissen läßt sich ein Prod., das stärker basisch als *$Pb_3(AsO_4)_2$* ist, erhalten. MC DONNELL u. SMITH (2031). Es kann sich zuweilen in der Hauptsache *$PbHAsO_4$* bilden. HAYWOOD u. MC DONNELL (*Bur. Chem., U.S.Dept. Agr., Bull.* **131**). Dies findet unter gewissen Bedingungen in verd. Lsgg. statt. HOLLAND u. REED. Aus $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt Na_2HAsO_4 wechselnde Gemenge von $PbHAsO_4$ und *$2Pb(OH)_2,21Pb_3(AsO_4)_2$*. TARTAR u. ROBINSON (1849, 1847, 1852). — 3. $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und KH_2AsO_4 geben, wenigstens bei mäßigen Verdd., *$PbHAsO_4$* unter Freiwerden von HNO_3 oder $HC_2H_3O_2$, ebenso $Pb(NO_3)_2$ und H_3AsO_4 bei gewöhnlichen Verdd., sodaß *$Pb(H_2AsO_4)_2$* bei mäßiger Säurekonz. unbeständig ist. Es wird erst beständig bei 80 bis 86% H_3AsO_4. MC DONNELL u. SMITH (2028). — 4. Aus Pb und As_2O_3 bilden sich beim Zufließen von HNO_3 bei 90° je nach den Mengen der Bestandteile $Pb(H_2AsO_4)_2$,$PbHAsO_4$ oder $Pb_3(AsO_4)_2$. HNO_3 läßt sich aus den N-O-Verbb. fast quantitativ wiedergewinnen. So sind auch die Arsenate des Cu, Zn, Fe, Sn darstellbar. MERRIMAC CHEMICAL CO. (*D. R.-P.* 332201, 14. 10. 1919). — 5. Aus den Schmelzen der Bestandteile bildet sich die Verb. $PbO,3Pb_3(AsO_4)_2$, die der Cl-Verb., dem Mimetesit [S. 684] entspricht, nicht. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 38).

b) $8PbO,As_2O_5,xH_2O$. *α) Wasserfrei.* $5PbO,Pb_3(AsO_4)_2$. — Aus den Schmelzen der Bestandteile. AMADORI.

β) Mit ½ Mol. H_2O. — 1. Man gießt die filtrierte gesättigte Lsg. von $PbHAsO_4$ in k. 10%ig. KOH schnell in 5 bis 8 Vol. sd. W. und trocknet bei 110°. Aus der Lsg. in k. oder h. 10%ig. NaOH und 5 Vol. sd. W. entstehen je nach der Verd. und der Art des Mischens fast sofort Ndd. von wechselnder Zus. [S. a. Verb. d).] Auch der Rückstand, der beim Zufügen von $PbHAsO_4$ zu 10%ig. NaOH über

den Sättigungspunkt hinaus bleibt, hat $PbO : As_2O_5 = 7.98 : 1$. — 2. Man fügt zu 600 ccm Lsg. von je 50 g $Na_3AsO_4,12H_2O$ und NaOH 100 ccm 25 %ig. $Pb(NO_3)_2$, filtriert, versetzt das Filtrat wieder mit 100 ccm $Pb(NO_3)_2$, wiederholt dies zweimal, wäscht und trocknet bei 105°. Die ersten drei Ndd. sind Gemenge von $Pb(OH)_2$ und einem basischen Bleiarsenat. Die folgenden drei Filtrate geben die Verb. — 3. Aehnlich wie c). Man schüttelt frisch bereitete $Pb(OH)_2$-Paste kräftig mit je 25 ccm 0.05 n. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (17 g/l), bis dieses auch bei langem Schütteln im kleinen Ueberschuß bleibt, filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet zwischen Fließpapier, dann über H_2SO_4. — Nach (1) krist., nach (2) und (3) überwiegend amorph (weißes flaumiges Pulver). Weiße, sehr dünne, wohl rhombische Tafeln, gewöhnlich viereckig, oft mit abgerundeten Seiten; wohl (WM. H. FRY) zweiachsig, positiv, schwach doppelbrechend; kleinster Brechungsindex etwas über 2.22 (Na, 20°). $D._{15}^{15}$ 8.04. Bei 200° nicht völlig wasserfrei. Schm. leicht ohne Zers.; erstarrt kristallinisch. Das aus Bleisalzen des Handels dargestellte wird häufig in einigen Min. dunkelbraun oder purpurn; vielleicht durch Ag-Verbb., obgleich andere Bleiarsenate die Erscheinung nicht zeigten. C. C. MC DONNELL u. C. M. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 938 [II]).

		McDONNELL u. SMITH.				
		nach (1)		(2)		(3)
PbO	88.20	88.31	88.61	88.67	88.67	88.35
As_2O_5	11.36	11.28	10.76	10.91	10.94	11.14
H_2O	0.44	0.34	0.26	0.21	0.18	
$8PbO,As_2O_5,{}^1/_2H_2O$	100.00	99.93	99.63	99.79	99.79	

Nach (1) Mittel aus 6 Darstt. und Analysen; $PbO : As_2O_5 = 8.07 : 1$, nach (2) 8.04 : 1, nach (3) 8.17 : 1. MC DONNELL u. SMITH.

c) $15PbO,2As_2O_5$ (?). — Die Formel ist komplex und liegt zwischen $9PbO,As_2O_5$ und $6PbO,As_2O_5$. — Frisch gefälltes Bleihydroxyd wird mit allmählich zugesetztem 0.05 n. Natriumarsenat geschüttelt, bis die Lsg. die ber. Alkalität hat. [Vgl. $6PbO,N_2O_5,H_2O$, S. 269.] D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 446). So entsteht b). MC DONNELL u. SMITH (II, 938). — Etwas voluminöse M. aus sehr kleinen Kristallen. — Gef. nach Abzug eines geringen H_2O-Gehalts 88.37 und 87.91 % PbO (ber. für obige Formel 87.91, für $8PbO,As_2O_5$ 88.58). STRÖMHOLM.

d) $4PbO,As_2O_5$. *Bzw.* $PbO,Pb_3(AsO_4)_2$. — Bildet sich in den Schmelzen der Bestandteile, zers. sich aber. AMADORI.

e) $7PbO,2As_2O_5,H_2O$. *Bzw.* $Pb_5(PbOH)_2(AsO_4)_4$. — Man gießt [vgl. (1) von b, β)] mit $PbHAsO_4$ bei Zimmertemp. gesättigtes wss. NaOH oder KOH in 25 bis 50 Vol. sd. W., wäscht und trocknet bei 105°. Die Verb. entsteht von 20 Vol. W. ab allein, bei 10 bis 20 Vol. in Gemengen mit b). — Sehr kleine Prismen, oft im spitzen Winkel gekreuzt, zuweilen in Bündeln wie Weizengarben. $D._{15}^{15}$ 7.08. Doppelbrechung, parallele Auslöschung, negativ, Brechungsindex etwa 2.07 (Na, 20°). MC DONNELL u. SMITH (II, 942).

		McDONNELL u. SMITH.		
PbO	76.58	76.65	76.90	76.57
As_2O_5	22.54	22.38	22.43	22.63
H_2O	0.88	0.74	0.74	0 74
$7PbO,2As_2O_5,H_2O$	100.00	99.77	100.07	99.94
$PbO : As_2O_5$	3.50	3.53	3.49	3.52

f) $10PbO,3As_2O_5$. *Mit 1 oder 3 Mol.* H_2O. $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$. *Hydroxymimetit. Oder* $Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3,H_2O$. *Oder* $2Pb(OH)_2,7Pb_3(AsO_4)_2,5H_2O$. — Letztere Formel nach McDONNELL u. SMITH. S. a. g). — 1. Man digeriert $PbHAsO_4$ mit

5%ig. NH_3 3 Stdn. auf dem Dampfbad, filtriert, wäscht und trocknet bei 110°. Das $PbHAsO_4$ verliert 15.22 (15.28)% an Gew. und läßt 39.9 (39.94)% As in das Filtrat gehen (ber. für $5PbHAsO_4 + 6NH_4OH \rightarrow Pb_5(OH)(AsO_4)_3 + 2(NH_4)_3AsO_4 + 5H_2O$: 15.32, 40.00). G. E. SMITH (2015). Man fügt (a) $PbHAsO_4$ zu sd. 70%ig. $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg., die mit 1/4 Vol. konz. NH_3 versetzt ist, filtriert die schwache Lsg., gießt in 5 bis 10 Vol. sd. W., filtriert, wäscht mit sd. W. und trocknet bei 105°. Zur Darst. größerer Kristalle erhitzt man (b) die amkal. gesättigte Lsg. mit überschüssigem $PbHAsO_4$ auf dem Dampfbad im lose verstopften Kolben unter gelegentlicher Ergänzung des NH_3. Kristalle erscheinen in einigen Tagen, sind aber erst nach mehreren Monaten mit der Lupe einzeln als solche zu erkennen. Waschen und Trocknen bei 105°. MC DONNELL u. SMITH (II, 941). Etwas weniger rein nach (2) und (3) [s. a. Darst. (2) unter a)]. — 2. Aus $Pb(NO_3)_2$ durch Na_2HAsO_4 in Verdd. unter 0.001 mol., wenn der Nd. sofort, nachdem er sich gesetzt hat, durch Dekantieren von der Fl. befreit, gewaschen und getrocknet wird. — 3. Ebenso aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$. SMITH (2024). — Weißes amorphes Pulver. SMITH (2017). Kristalle wie Mimetesit [S. 685]; hexagonales Prisma mit basischem Pinakoid, oft abgestumpft durch die Pyramide zweiter Ordnung; einachsig, ziemlich schwach negativ doppelbrechend, Index etwa 2.09. $D._{15}^{15}$ 6.86. MC DONNELL u. SMITH (II, 942).

	Berechnet für $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$	SMITH. Gefunden nach (1)		(2)		(3)	
PbO	75.924	74.98	75.05	74.6	74.2	74.9	74.3
As_2O_5	23.463	23.43	23.46	23.52	23.94	23.26	23.9

	Berechnet für $2Pb(OH)_2,7Pb_3(AsO_4)_2,5H_2O$	$Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3,H_2O$	MC DONNELL u. SMITH. Gefunden nach (1, a)		(1, b)
PbO	74.72	75.00	74.92	74.70	74.51
As_2O_5	23.43	23.20	23.54	23.54	23.30
$PbO : As_2O_5$	3.33	3.28	3.30	3.27	3.30

g) $65PbO,21As_2O_5,12H_2O$. *Bzw.* $2Pb(OH)_2,21Pb_3(AsO_4)_2,10H_2O$ (?). — Ist die Verb. f). SMITH (2016); MCDONNELL u. SMITH (2034). — Man erhitzt $PbHAsO_4$ mit NH_3, das durch Dest. über $Ba(OH)_2$ von Karbonat befreit ist, 3 Stdn. gelinde auf dem Dampfbade, wäscht sorgfältig und trocknet bei 110°. — Weißes amorphes körniges Pulver. Gibt unter 200° kein H_2O ab. Verändert bei 130° nicht die Farbe. $D._4^{20}$ 7.105 (Mittel aus 2 Bestt.). Unl. in Wasser. TARTAR u. ROBINSON (1848, 1850, 1851).

		TARTAR u. ROBINSON. Gefunden		
PbO	74.72	74.68	74.86	74.61
As_2O_5	23.42	23.43	23.42	23.46
$PbO : As_2O_5$	3.190 : 1	3.189 : 1	3.196 : 1	3.180 : 1

Die gef. Zahlen führen zur Formel $2Pb(OH)_2,7Pb_3(AsO_4)_2,5H_2O$. MC DONNELL u. SMITH (II, 941).

h) $3PbO,As_2O_5,xH_2O$. *Tribleiorthoarsenat.* $Pb_3(AsO_4)_2,xH_2O$. *Gesättigtes Bleiarsenat.* α) *Wasserfrei.* — Ein dem *Mimetesit* [s. unter Pb, As und Cl] nahestehendes Mineral ist fast die reine Verb. — Vollständig rein wohl noch nicht dargestellt. [S die Angaben unter a).] — 1. PbO (77.19%) und As_2O_3 werden im el. Drehofen, am besten bei 450°, geröstet. Oxydation von As_2O_3 zunächst sehr schnell, zuletzt äußerst langsam; vielleicht unter katalytischer Vermittelung von Pb_3O_4. O. W. BROWN, C. R. VORIS u. C. O. HENKE (*J. Ind. Eng. Chem.* **13**, (1921) 531). Man erhitzt PbO_2 mit As_2O_3 im bedeckten Tiegel allmählich bis zum Glühen, kocht aus dem farblosen Pulver mit W. As_2O_3 aus,

trocknet den Rückstand und schm. Enthält wohl etwas $Pb_2As_2O_7$. O. Schairer (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 15). — 2. Aus der Lsg. von 1 T. Na_3AsO_4 durch die von 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Fügt man umgekehrt Na_3AsO_4 zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$, sodaß also dieses vorwaltet, so wird der Nd. basisch. Th. Graham (*Pogg.* 32, (1834) 51). — 3. Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch neutrale Alkaliarsenatlsg., G. C. Wittstein (*Vollst. etymol.-chem. Handwörterb., München* 1847, II, 929); durch Na_2HAsO_4, wobei in der Fl. freie Essigsäure bleibt. E. Mitscherlich (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1821, 4; *Ann. Chim. Phys.* 19, (1821) 405); Pickering. So entsteht $2PbO,As_2O_5$. H. Salkowski (*J. prakt. Chem.* 104, (1861) 129). Aus überschüssigem Na_2HAsO_4 durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$, Mc Donnell u. Smith (2034), oder ein anderes Bleisalz. In der Fl. entsteht NaH_2AsO_4. Mitscherlich. Aus verd. Lsgg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2HAsO_4 unter gewissen Bedingungen. Holland u. Reed. So nicht darstellbar. Tartar u. Robinson (1847). — 4. Aus $PbHAsO_4$ durch längere Behandlung mit öfter ersetztem W., Volck (*Science* 33, (1911) 868); nicht, auch nicht durch sd. Wasser. Tartar u. Robinson (1850). — 5. Aus $PbHAsO_4$ und NH_3. Berzelius; Mc Donnell u. Smith (2366). [S. a. unter β) und k²).] Die Verb. enthält etwas weniger als die ber. Menge As_2O_5. Volck. So entsteht g). Tartar u. Robinson (1848). — 6. Ein Gemenge von $PbHAsO_4$ oder $Pb_2As_2O_7$ und PbO in den Verhältnissen, die zur B. von $Pb_3(AsO_4)_2$ nötig sind, schm. schwierig von dem Gebläse, wird aber fl. im Ofen. Die Schmelze erstarrt zu einer hell gelblichbraunen durchsichtigen kristallinischen M., in der einzelne Kristalle auch nach dem Zerkleinern u. Mk. nicht zu unterscheiden sind, und die meist durch unregelmäßige Zwillingsbildung im parallel polarisierten Lichte gesprenkelt aussieht; schwache positive Doppelbrechung. $D._{15}^{15}$ 7.32. Schm. man kleine Mengen vor dem Lötrohr, so erstarren hängende Tropfen zu vielflächigen Kristallen, die etwas denen des Granats gleichen, dunkelbraun, schillernd und undurchsichtig sind, und deren (wahrscheinlich nicht wirklich kristallographische) Flächen harzähnlichen Glanz und etwas muschliges Aussehen haben. Mc Donnell u. Smith (2034).

Nach (1) gelblich weiße kristallinische M., Schairer [s. a. die vorhergehenden Angaben unter (6)]; nach (5) weißes schmelzbares Pulver. Berzelius. $D._4^{15}$ des amorphen 7.00, nach dem Schm. 7.30. McDonnell u. Smith (I). — Schwaches Glühen backt zusammen, schm. aber nicht, und färbt (in der Hitze) gelb. Graham. Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.0728 (65.4). V. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129; *Pogg.* 55, (1841) 83, 93). Brechungsindex (α?) des geschm. 2.14. McDonnell u. Smith (II, 943). — Unl. in W., NH_3 und NH_4-Salzlsgg. Wittstein. L. in alkal. W., NaCl- und Calciumpolysulfidlsgg. weniger als $PbHAsO_4$. Bradley u. Tartar. — HNO_3 macht beim Kochen H_3AsO_4 frei, zers. vollständig, wenn sie so konz. ist, daß sie $Pb(NO_3)_2$ nicht löst. Beim Verd. scheidet sich $PbHAsO_4$ in Schuppen ab. E. Duvillier (*Compt. rend.* 81, (1875) 1251). — Der beim Behandeln mit Calciumsulfidlsgg. bleibende Rückstand ist grau. Bradley u. Tartar. — HCl-Gas zers. bei mäßiger Hitze vollständig zu $PbCl_2$ und sich verflüchtigende As-Verbb. J. G. Hibbs (*Action of Hydrochloric Acid Gas upon Arsenates and Nitrates, Thesis Univ. Pennsylvania, Philadelphia* 1896, 9); E. F. Smith u. J. G. Hibbs (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 685). — Seifenlsg. löst in Spuren. Unterschied von $PbHAsO_4$ [S. 677]. Tartar u. Bundy.

	Berechnet	Schairer. Gefunden
Pb	69.07	68.85
As	16.69	16.99

			nach Graham. (2)	Berzelius. (5)	Massie.
3PbO	669	74.42	74.33	74.75	76.82
AsO_5	230	25.58	25.67	25.25	23.41
$3PbO,As_2O_5$	899	100.00	100.00	100.00	100.93

Natürliches aus der Richmond-Grube, Nevada, D. 6.92. Summe mit 0.70 % Cl. Massie (*Chem. N.* 46, (1882) 215).

β) *Mit etwa 0.5 Mol. H_2O.* — Beim Behandeln von $PbHAsO_4$ mit der ber. Menge 0.1 n. NH_3 entsteht ein amorphes Pulver von $D._4^{15}$ 7.00, das

etwas weniger als $^1/_2$ Mol. H_2O bei 110° zurückhält. — Gef. 73.62% PbO, 25.46 As_2O_5, 0.92 H_2O; auf die wasserfreie Verb. umgerechnet: 74.30 PbO, 25.70 As_2O_5 (ber. 74.44, 25.56). McDonnell u. Smith (2368).

i) *Gemenge von* $Pb_3(AsO_4)_2$ *mit* $PbHAsO_4$. — Solche Gemenge [vgl. a. (2) unter a)] sind meist die als Insektenvertilgungsmittel [S. 163 unter H, a)] benutzten Prodd.; nach Tartar u. Grant Gemenge von $PbHAsO_4$ und $[Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3,H_2O]$ [?]. — [Diese techn. Präparate werden an dieser Stelle zusammen behandelt.] — Die meisten Handelsmarken enthalten mehr Pb und weniger As_2O_5 als die für $PbHAsO_4$ ber. Mengen. B. E. Curry u. T. O. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1686). Prüfung von 82 Proben: A. McGill (*Lab. Inland Rev. Dept., Ottawa, Bull.* 284). — Die techn. wichtige Schwebefähigkeit in W. hängt ab von der Feinheit und Benetzbarkeit. Letztere kann durch Zusätze (leimartige Stoffe usw.) erhöht werden, R. H. Robinson (*J. Ind. Eng. Chem.* **14**, (1922) 313), durch Zusatz von entzuckerter Melasse oder Kochablauge von der Papierherst. während der Fällung (des sauren Arsenats). Ch. H. Sakryd u. H. M. Rosencrans für The Grasselli Chemical Co. (*Am. P.* 1390647/48, 25. 4. 1921). Gemische mit organischen Kolloiden: R. E. Wilson für Pittsburgh Plate Glass Co. (*Am. P.* 1393474, 1. 3. 1919). — Zum Schutz junger Kiefern, W. Middleton (*J. Agric. Research* **20**, 741; *C.-B.* **1921**, III, 386); von Zuckerrohr. B. T. Barreto (*Sugar* **23**, (1920) 400). Die zur Tötung von Insekten benutzten Aufschwemmungen (2%ig.) sind unschädlich für Menschen und Haustiere. F. Herrmann (*Landw. Jahrbb.* **56**, *Ergänz.* I, 99; *C.-B.* **1921**, III, 503). Zartes Laub wird stark verbrannt. C. C. McDonnell u. J. J. T. Graham (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1912). Vergiftungen in Amerika: A. Hamilton (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 365; *C.-B.* **1920**, II, 398).

1. Aus Pb und As_2O_5. Man elektrol. zwischen 2.5 bis 5 cm entfernten Elektroden 0.05%ige Arsensäure mit 1 bis 2% $NaClO_3$ oder Na_2HAsO_4 mit 1.2 bis 1.8 Amp./qdm. Im ersten Falle enthält das Prod. mehr saure, im zweiten mehr basische Verb. H. V. Tartar u. G. G. Grant (*J. Ind. Eng. Chem.* **14**, (1922) 311). Das erste Prod. ist kristallinisch und gut in W. aufschwemmbar, das zweite amorph. J. F. Cullen u. T. E. Harper (*J. Ind. Eng. Chem.* **14**, (1922) 651). Oxydation von As_2O_3 (z. B. durch HNO_3) in Ggw. von Blei. Merrimac Chemical Co. (*D. R.-P.* 332201, 14. 10. 1919; Priorität 23. 7. 1915). — 2. Aus Bleioxyden und As_2O_3 oder As_2O_5 (H_3AsO_4). [Ueber trockene Darst. s. $Pb_3(AsO_4)_2$, S. 672.] Aus sublimiertem PbO und As_2O_3 in Ggw. von Wasser. E. O. Barstow u. J. A. Cavanagh für Dow Chem. Co. (*Am. P.* 1228516 (1916)). Zugabe von As_2O_5 oder H_3AsO_4 zu Aufschwemmungen von PbO in Fll., in denen nur PbO sich teilweise hydrolysiert. O. F. Hedenburg, D. S. Pratt u. Toledo Red Spray Co. (*Am. P.* 1344035, 1. 7. 1919). Aus PbO und H_3AsO_4 entsteht eine krustige Verb. Die Rk. wird beschleunigt und der Nd. flockig durch Ggw. von 0.005 Aeq. H_2SiFl_6, I. P. Lilme (*Am. P.* 1267428; *Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 209); durch Ameisensäure. Lilme für The Graselli Chem. Co. (*Am. P.* 1302186, 7. 11. 1918). Aus PbO und H_3AsO_4 in Ggw. eines neutralen Nitrats. M. L. Tower u. F. L. Begtrup für Niagara Sprayer Co. (*Am. P.* 1387213, 31. 8. 1920). Aus der bei der Darst. von $NaNO_2$ durch Erhitzen von $NaNO_3$ mit Pb als Nebenprod. erhaltenen Pb-Verb. durch H_3AsO_4. M. W. Butler für The Harshaw, Fuller and Goodwin Co. (*Am. P.* 1324300, 8. 12. 1917). Man oxydiert As_2O_3 in Ggw. von W. durch Cl, sättigt HCl mit PbO ab, trennt von $PbCl_2$ und führt durch weitern Zusatz von PbO die H_3AsO_4 in $PbHAsO_4$ über. E. O. Barstow für The Cleveland Trust Co. (*Am. P.* 1141920, 10. 6. 1911). — 3. Aus $PbCl_2$ und Na_3AsO_4. Zur Darst. von $Pb_3(AsO_4)_2$. Verrühren mit einer zur Lsg. des $PbCl_2$ ungenügenden Menge W. Verwendet man Handelsalz, das ein Gemisch von Na_2HAsO_4 und NaH_2AsO_4 ist, so muß etwas Na_2CO_3 zugesetzt werden. E. O. Barstow u. Dow Chemical Co. (*Am. P.* 1014742 (1911)). — 4. Aus Bleicarbonaten. In Paste durch Verreiben von $PbCO_3$ oder Bleiweiß mit As_2O_3 in Ggw. von W., im besondern durch Mahlen von Bleiweiß in konz. wss. H_3AsO_4. J. Lytle jr. (*Engl. P.* 121101, 19. 8. 1918; *Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 487). Aus einer unl. Pb-Verb. und As_2O_3-Lsg. in Ggw. eines sulfurierten aromatischen Kohlenwasserstoffes. J. Kirby, M. S. Hopkins u. Ch. B. Bernhart (*Am. P.* 1398267, 28. 7. 1921). — 5. Aus Bleiacetaten. Aus der Lsg. von PbO in verd. Essigsäure durch wenig H_3AsO_4. M. L. Tower (*Am. P.* 1387212, 3. 8. 1920). Beim Fällen mit Natriumarsenat nimmt man am besten einen kleinen Ueberschuß von $Pb(C_2H_3O_2)_2$. F. T. Shutt (*Chem. N.* **74**, (1896) 17). Aus w. gesättigter basischer Bleiacetatlsg. wird durch gesättigte As_2O_3-Lsg. ein als Schutzfarbe gegen Fäulnis und Angriffe brauchbares Bleiarsenat erhalten. P. Denniston u. J. McMillan (*Engl. P.* 3945, 25. 10. 1877). Man fällt mit 58- bis 60%ig. Arsensäure (65° bis 70° Bé.) eine basische Lsg. aus 39 T. PbO, 10 T. 70%ig. Essigsäure und 1 T. HNO_3 (40° Bé.). A. O. Allen für John Lucas & Co., Inc. (*Am. P.* 1427049, 29. 6. 1921). — W. löst As_2O_5; mehr bei Ggw. von NaCl. Headden (*Col. Agric. Exper. Station, Bull.* **131**, (1908) 22; **157**, (1910) 30); Haywood u. McDonnell (*Bur. Chem., Bull.* **131**, (1910) 46). —

Sd. W. zers. nicht, zieht nur sonst vorhandenes in W. l. As aus. G. P. GRAY u. A. W. CHRISTIE (*J. Ind. Eng. Chem.* 8, (1916) 1109). Dieses ist als As_2O_3 mit dem Bleiarsenat verbunden und durch k. W. schwer auswaschbar. H. A. SCHOLZ u. P. J. WALDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 9, (1917) 682).

k) $2PbO,As_2O_5,xH_2O$. k[1]) *Wasserfrei.* $Pb_2As_2O_7$. *Dibleipyroarsenat.* — 1. Aus $PbHAsO_4$ beim Schm. in Weißglut, BERZELIUS (*Schw.* 23, (1818) 174; *Ann. Chim. Phys.* 11, (1819) 229), THÉNARD, H. SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* 104, (1868) 129); bei Dunkelrotglut, TARTAR u. ROBINSON (1849); bei 300°. Am einfachsten. McDONNELL u. SMITH (I, 2037). — 2. Man sättigt bei niedriger Temp. geschm. $KAsO_3$ mit PbO oder läßt große Mengen PbO auf $NaAsO_3$ wirken, das mit weniger als 10 % NaCl gemischt sein kann. Bei mehr als 10 % bildet sich Mimetesit [S. 684]. C. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 25). — 3. Schm. von PbO mit As_2O_5 oder von $Pb(NO_3)_2$ mit $(NH_4)H_2AsO_4$. McDONNELL u. SMITH (I). — 4. Aus H_3AsO_4 und basischem Bleicarbonat. VOLCK; LUTHER u. VOLCK (*Am. P.* 903389).

Undurchsichtige, BERZELIUS, krist., MITSCHERLICH, nicht krist., H. ROSE, weiße glasige M., etwas kristallinisch. TARTAR u. ROBINSON. Aus dem Schmelzfluß (vor dem Gebläse) hellgelbe kristallinische M. Die beim Zerkleinern erhaltenen unregelmäßigen Stücke haben schwach geneigte Auslöschung, sind zweiachsig, positiv, von mittlerer Doppelbrechung. Mc DONNELL u. SMITH. Brechungsindex $\beta = 203$ (Na, 20°). McDONNELL u. SMITH (II, 943, Fußnote). Farblose durchsichtige Blättchen, isomorph mit den Erdalkalipyroarsenaten. LEFÈVRE. — $D.^{15}_{15}$ in Benzol, bezogen auf W., 6.85. Mc DONNELL u. SMITH. — Leicht schmelzbar bei lebhafter Rotglut. LEFÈVRE (54). — H reduziert gegen 500° zu As_2O_3, As und Pb. LEFÈVRE (58). — Das feine Pulver nimmt beim Befeuchten W. auf und geht in $PbHAsO_4$ über. Mc DONNELL u. SMITH (I). K. W. macht die Kristalle bald undurchsichtig. LEFÈVRE.

			BERZELIUS.	THÉNARD.	SALKOWSKI.	LEFÈVRE.	
2PbO	446	65.98	65.86	64.3	66.38	66.29	66.35
As_2O_5	230	34.02	34.14	35.7	34.35	33.84	33.70
$2PbO,As_2O_5$	676	100.00	100.00	100.0	100.73	100.13	100.05

k[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* PbHAsO. *Dibleiorthoarsenat. Sekundäres Bleiorthoarsenat.* ²/₃*-gesättigtes Bleiarsenat. Bleiarsenmonetit.* — S. a. unter a) [S. 669, 670].

α) *Darstellung.* — 1. Aus Pb durch Einw. von Luft und wss. H_3AsO_4 langsam. BERZELIUS; MITSCHERLICH. — 2. Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und H_3AsO_4. BERZELIUS. Man setzt zu je 100 ccm sd. 5 %ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg., sobald sie zur Ruhe gekommen ist, 1 ccm HNO_3, dann in kleinen Anteilen etwa 6 g H_3AsO_4 in konz. Lsg., dekantiert die Mutterlauge von den schlecht ausgebildeten Kristallen des ersten Anschusses und läßt krist. H. GOGUEL (*Contrib. à l'étude des Arséniates et Antimoniates crist. prép. par voie humide, Bordeaux* 1894, 53; *Mém. Soc. Sci. phys. nat. Bordeaux* [5] 1, (1896) 135; *Z. Kryst.* 30, (1899) 207). — 3. Aus (a) mäßig starker, (b) sehr verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch überschüssiges KH_2AsO_4. C. C. Mc DONNELL u. C. M. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2031 [I]). — 4. Zu überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ wird allmählich $(NH_4)_2HAsO_4$, K_2HAsO_4 oder Na_2HAsO_4 getröpfelt. BERZELIUS; MITSCHERLICH. Es kann sich $Pb_3(AsO_4)_2$ beimengen. McDONNELL u. SMITH (I, 2030). Aus sehr verd. Lsgg. bei 25°. B. E. CURRY u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1685). Aus sehr verd. Lsgg. bei 10 % Ueberschuß an Na_2HAsO_4. HOLLAND u. REED. Sehr geringe Aenderungen in den Vers.-Bedingungen beeinflussen die Rk. Weder verd. noch konz. Lsgg. noch Ueberschuß der einen oder der andern führen zum Ziel. Man fällt $Pb(NO_3)_2$ durch Na_2HAsO_4, wäscht vollständig mit W., löst in der gerade hinreichenden Menge HNO_3, neutralisiert etwa 75 % der

HNO_3 durch langsamen Zusatz von NH_3 unter Rühren, läßt über Nacht stehen, dekantiert, wäscht mit W., das schwach mit HNO_3 angesäuert ist und mit frisch ausgekochtem und trocknet bei 110°. H. V. TARTAR u. R. H. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1846). Man mischt eine Lsg. von 30 g $Pb(NO_3)_2$ in 500 ccm W. mit einer von 28 g $Na_2HAsO_4,7H_2O$ in 500 ccm W., löst den Nd. in einem kleinen Ueberschuß w. HNO_3, erhitzt auf dem Wasserbad unter Zutröpfeln von 0.3 %ig. NH_3 und läßt 6 Tage stehen. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 113). Man mischt 0.01 molare Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und Na_2HAsO_4 in äquimol. Mengen, läßt den Nd. mit der $^1/_2$ mol. Menge HNO_3 18 Stdn. stehen, wäscht mit salpetersaurem, dann mit reinem W. und trocknet bei 110°. G. E. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2015). — 5. Aus wss. $PbCl_2$ und H_3AsO_4. BERZELIUS. Man fügt $PbCl_2$-Lsg. zu überschüssigem KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4. Aus gesättigten Lsgg. von $PbCl_2$ und l. Arsenaten (0.04 Mol. As_2O_5/l) fällt $Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$. MCDONNELL u. SMITH (I, 2032). — 6. Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch KH_2AsO_4, J. VALENTIN (*Z. anal. Chem.* **54**, (1915) 83); durch Na_2HAsO_4, SALKOWSKI; in verd. Lsgg. unter ständigem Rühren, wäscht durch Dekantieren und trocknet bei 150° bis 170°. W. CL. EBAUGH (*Thesis Univ. Penn.* **1901**; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 491). — 7. Zur sd. Lsg. von $Pb_3(AsO_4)_2$ in HNO_3 wird W. gesetzt. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1251).

β) *Erzeugung von Kristallen.* — S. a. DE SCHULTEN und SMITH unter α), sowie γ). — 1. Lange schlanke glitzernde aus k. mit $PbHAsO_4$ gesättigter verd. HNO_3 unter einer Glocke neben konz. NH_3. — 2. Kristallinisch durch Zufügen von verd. $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. zu einer Lsg. von $PbHAsO_4$ in sd. HNO_3. — 3. Am befriedigendsten nach DUVILLIER durch Eingießen von sd. mit $PbHAsO_4$ gesättigter HNO_3 (1:4) in etwa das sechsfache Vol. sd. W. Kristallmasse aus sehr dünnen mit bloßem Auge sichtbaren Platten. — 4. Beim Abkühlen einer nicht verd. HNO_3-Lsg. geringerer Anschuß viel größerer Kristalle, zuweilen $1 \times 1 \times 0.03$ mm. MCDONNELL u. SMITH (I, 2032).

γ) *Eigenschaften.* — Weißes Pulver, BERZELIUS (*Lehrb.* **1845**, III, 72); amorph, fein verteilt flockig. TARTAR u. ROBINSON (1847). Nach (6) unter α) kristallinisch. SALKOWSKI. Nach (2) und (4) unter α) weiße glimmerähnliche, silberglänzende, durchsichtige, sich fettig anfühlende monokline Tafeln. GOGUEL; DE SCHULTEN; SMITH; MCDONNNELL u. SMITH (I, 2033). Nach (7) Schuppen. DUVILLIER. Talkähnliche, {010} mit den Randflächen {110} und {011}; (100):(001) = 83° 24′. Schwache Doppelbrechung; Achsenebene {010}, Auslöschung 21° bis 22° im spitzen Winkel β, GOGUEL; bis 2 mm; {010}, {110}, {011}, {111}, {112}. [Winkelmessungen im Original und *Z. Kryst.* **42**, (1907) 189.] Ebene der optischen Achsen (010); eine Auslöschungsrichtung auf (010) bildet mit der c-Achse im stumpfen Winkel (a : c) einen Winkel von 38°. DE SCHULTEN. Spitzer Winkel 85°; Auslöschung im stumpfen 29°; optisch positiv; hohe Doppelbrechung. MCDONNELL u. SMITH. [S. a. unter β).] Brechungsindices: $\alpha = 1.90$, $\gamma = 1.97$. MCDONNELL u. SMITH (II, 943, Fußnote). — Triklin. D. 6.076. Aeq.-Vol. 57.1. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 42, 44). — $D.^{15}$ 6.076. DE SCHULTEN. $D.^{20}_{4}$ des amorphen 5.786 (Mittel aus 3 Bestt.). TARTAR u. ROBINSON (1850). $D.^{15}_{15}$ der Kristalle in W. 6.042 u. 6.053, von amorphem in Benzol 5.93. MCDONNELL u. SMITH (1913, 2033). — Ueber 200° wasserfrei. In Rotglut unzers. GOGUEL. Verliert etwas über 200° nicht an Gew. Liefert bei dunkler Rotglut $Pb_2As_2O_7$. TARTAR u. ROBINSON (1849). Verliert bei etwa 280° sein H_2O und geht, ohne sein kristallinisches Aussehen zu verlieren, in $Pb_2As_2O_7$ über. Schm. bei heller Rotglut und krist. beim Abkühlen als $Pb_2As_2O_7$. MCDONNELL u. SMITH (I, 2033). Leichter schmelzbar als $Pb_3(AsO_4)_2$. MITSCHERLICH. [S. a. unter k[1]).]

Unl. in W., GOGUEL, TARTAR u. ROBINSON (1850); swl. in sd. (aus 5 g

gehen in 6 Stdn. 4 mg As_2O_5 in 200 ccm W.). K. W. wirkt noch weniger, McDonnell u. Smith (I, 2033). Es löst viel mehr Pb als h., aber in geringerer Menge als $2PbO : As_2O_5$. Bei ständiger Erneuerung des k. oder h. W. entsteht in langer Zeit $Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3$. C. C. McDonnell u. J. J. T. Graham (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1912) 19, 7). [S. a. unter f), S. 674.] Hydrolysiert leicht zu $Pb_3(AsO_4)_2$, Volck (*Science* 33, (1911) 868); kaum. Tartar u. Robinson (1850). — Verd. NH_3 (0.0338 n.) führt in $Pb_3(AsO_4)_2$ über, wobei die überstehende Fl. $(NH_4)_2HAsO_4$ enthält, bis die Umwandlung vollendet ist. Bei weiterem Zusatz von NH_3 entstehen feste Lsgg., die sich von $Pb_3(AsO_4)_2$ bis zu einem nicht weiter veränderlichen basischen Arsenat mit $PbO : As_2O_5 = 1 : 3.253$ erstrecken. McDonnell u. Smith (I, 2366). $H.NH_3$ führt in f), Smith (2016), g) über. Tartar u. Robinson (1848). [Siehe S. 672.] L. in HNO_3, Berzelius; selbst verd. Goguel. — Calciumpolysulfidlsgg. färben durch PbS sehr dunkel und lösen ziemlich leicht achtmal so viel As als aus $Pb_3(AsO_4)_2$ [S. 673]. Auch Salzwasser wirkt deutlicher als auf $Pb_3(AsO_4)_2$. C. E. Bradley u. H. V. Tartar (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, (1910) 328). — HCl-Gas treibt beim Erhitzen unter den Schmp. des $PbCl_2$ sämtliches As aus. Aehnlich wirkt ein mit HBr gemischter Luftstrom. Ebaugh (495, 496). L. in wss. HCl. Berzelius. Aus der Lsg. krist. Bleichloridarsenate [S. 684], auch neben $PbHAsO_4$ und $PbCl_2$. Wl. in sd. 40%ig. NH_4Cl-Lsg. (zu 1/2% des NH_4Cl) und in konz. NaCl-Lsg. [S. a. unter i).] Konz. und verd. Lsgg. von Alkalichlorid und von $PbCl_2$ führen in Chloridarsenate über, NaFl, KBr und langsamer KJ in die entsprechenden Verbb. C. C. McDonnell u. C. M. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 42, (1916) 139). — Unl. in Essigsäure, Berzelius; in verd. Valentin. — Salze schwacher Säuren ($Na_2B_4O_7$, Na_2SiO_3, Natriumsalze höherer Fettsäuren) führen in $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$ über. G. E. Smith (2016, 2018). — Seifenlsg. löst zu 22.77 bis 45.82 %. Unterschied von $Pb_3(AsO_4)_2$ [S. 673]. H. V. Tartar u. L. A. Bundy (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 561). — Präparat mit 32.9 % As_2O_5 als Insektenvertilgungsmittel. Herrmann. [Weiteres unter i), S. 674.]

			Chenevix.	Goguel.		Tartar u. Robinson.		
			nach	(α, 2)		(α, 4)		
2PbO	446	64.26	63	63.73	63.77	63.92	63.92	63.70
As_2O_5	230	33.15	33	33.27		32.99	32.98	32.88
H_2O	18	2.59	4	2.27	2.30			
$2PbO,As_2O_5,H_2O$	694	100.00	100	99.27				
$Pb : As_2O_5$	2 : 1					1.945 : 1	1.937 : 1	1.937 : 1

	De Schulten.	Salkowski.	McDonnell u. Smith.
	(α, 4)	(α, 6)	(β, 3)
PbO	64.08		64.20
As_2O_5			33.13
H_2O	2.63	2.84	.

McDonnell u. Smith ber. 64.29 % PbO, 33.13 As_2O_5; Tartar u. Robinson 64.46, 33.15. — Die Verb. enthält etwas H_2O, das bei 200° nicht fortgeht. Das Verf. zur Pb-Best. gab wohl zu niedrige Zahlen. Tartar u. Robinson (1847). — Käufliches kann $Pb_2As_2O_7$ enthalten. Volck. Dies trifft nicht zu. Tartar u. Robinson (1849).

l) PbO,As_2O_5,xH_2O. l[1]) *Wasserfrei.* $Pb(AsO_3)_2$. *Bleimetaarsenat.* — 1. Man schm. feste H_3AsO_4 und PbO oder Pb_3O_4 im ber. Verhältnis zusammen, läßt die sehr leicht sich bildende dünne Schmelze langsam abkühlen, zerkleinert das bei Dunkelrotglut entstehende sehr spröde und nichtkristallinische durchsichtige Glas und macht die Stücke durch Wiedererhitzen halbfl. Die M. wird fast sofort kristallinisch und enthält etwas Arsenit [s. Analyse]. Dasselbe ist der Fall (3.54 % As_2O_3), wenn man $Pb(NO_3)_2$ benutzt. McDonnell u. Smith (I, 2035). — 2. Aus $Pb(H_2AsO_4)_2$ unter Rotglut.

McDonnell u. Smith. — Hexagonale Täfelchen, beim Auftreten von Interferenzfarben kräftig blau, oder amorphe glasige M. $D._{15}^{15}$ in Benzol, bezogen auf W., 6.42. W. wird, namentlich vom amorphen, schnell aus der Luft aufgenommen und zers. unter Undurchsichtigmachen, sodaß von 1 g der zu unfühlbarem Pulver zermahlenen M. in 40 Stdn. bei 70° 21.34 % As_2O_5 und 2.59 % As_2O_3 in 100 ccm W. gehen. — Gef. 49.75 % PbO, 47.12 As_2O_5, 2.65 As_2O_3 (= 3.07 As_2O_5), Summe 99.52 (ber. 49.25, 50.75). McDonnell u. Smith (I, 2035).

1²) *Mit 1 Mol. H_2O. Monobleipyroarsenat.* $PbH_2As_2O_7$. — Aus $Pb(H_2AsO_4)_2$ bei 150°. McDonnell u. Smith (I, 2036). — Kommt in käuflichen Bleiarsenaten vor. Brünnich u. F. Smith (*Queensland Agric. J.* 26, (1911) 333). Unwahrscheinlich. McDonnell u. Smith.

1³) *Mit 2 Mol. H_2O. Monobleiorthoarsenat.* $Pb(H_2AsO_4)_2$. — 1. Man läßt zu einem Gemenge von 60 T. Pb und 25 T. As_2O_3 langsam unter Rühren 25 kg HNO_3 (40° Bé.) fließen, nötigenfalls unter Kühlen, sodaß die Temp. nicht über 90° steigt, und hält sie in dieser Höhe, gegebenenfalls durch Dampf. Bei andern Mengen der Bestandteile entstehen $PbHAsO_4$ oder $Pb_3(AsO_4)_2$. Merrimac Chemical Co. (*D. R.-P.* 332201, 14. 10. 1919). — 2. Man kocht 400 g 86 %ig. H_3AsO_4-Lsg. (a) allein oder (b) vorteilhaft unter Zusatz von 2 % HNO_3, setzt allmählich 10 g $PbHAsO_4$ zu, kocht mehrere Min. weiter, filtriert durch Asbest, läßt erkalten, zentrifugiert die kristallinische Abscheidung, wäscht mit abs. A. und trocknet bei 110°. Bei Konzz. von 86 bis 93 % H_3AsO_4 krist. $Pb(H_2AsO_4)_2$, bei solchen von 80 % und weniger $PbHAsO_4$. McDonnell u. Smith (I, 2028).

Lange schmale rautenförmige mkr. Tafeln; wahrscheinlich triklin (oder monoklin), zweiachsig, wahrscheinlich negativ; sehr stark doppelbrechend. [Brechungsindices $\alpha = 1.74$, $\beta = 1.82$ (Na, 20°). McDonnell u. Smith (II, 943, Fußnote.] $D._{15}^{15}$ 4.46. Bei sehr langsamem Erhitzen beginnt H_2O bei 140° zu entweichen; 7stündiges bei 150° vertreibt etwa 1 Mol., lange fortgesetztes und solches bei 210° nicht den Rest, Erhitzen über einer Flamme unter Rotglut 7.34 % (ber. für 2 Mol. 7.37). Beim Schmelzen tritt teilweise Reduktion und Verlust von As_2O_3 ein. Sehr unbeständig: schon k. W. zersetzt in $PbHAsO_4$ und H_3AsO_4, wobei die Kristalle ihre Gestalt bewahren, aber fast ohne Ausnahme braun und nahezu undurchsichtig werden und ein zerbrochenes Aussehen erhalten. McDonnell u. Smith (I, 2029).

		McDonnell u. Smith.	
	nach	(2, a)	(2, b)
PbO	45.62	45.03	45.59
As_2O_5	47.01	47.42	47.14
H_2O	7.37	7.55	7.34
$PbO,As_2O_5,2H_2O$	100.00	100.00	100.07

C.¹ᵇ *Kolloides Bleiarsenat (?).* — Die Darst. auf folgende Weise gelang nicht. — Man fügt zu der Lsg. von 3 g protalbinsaurem Na in 30 ccm W. eine Lsg. von basischem Bleiacetat, so lange noch ein hellgelber Nd. entsteht, wäscht mit ausgekochtem W. das l. Pb fort, löst in stark verd. NaOH, tropft Na_2HAsO_4 zu, löst den Nd., der anfangs fein körnig, dann flockig ist, in stark verd. NaOH, dialysiert die Lsg., die im auffallenden Lichte als gelbe Milch erscheint, im durchfallenden gelb ist, bis im Außenwasser As nicht mehr nachzuweisen ist, gießt von dem gelbweißen feinkörnigen Nd., der sich von Anfang an auf der Membran bildet, ab und engt auf dem Wasserbade mit ganz kleiner Flamme ein. Es entsteht ein weißer feinkörniger Nd., unl. in verd. NaOH. In der von ihm abgegossenen Fl. sind Pb und As nicht nachzuweisen. A. Dexheimer (*Ueber die Darst. anorg. Kolloide in kolloidalen organ. Medien, Dissert., Erlangen* 1910, 47).

C.² *Pb^{IV}-Verbindung.* $Pb(HAsO_4)_2$. — 1. $Pb(C_2H_3O_2)_4$ liefert durch Doppelzers. mit Arsenaten eine sehr unbeständige Verb. J. Huskin bei B. Brauner (*Z. anorg. Chem.*

7, (1894) 2). — 2. Entsteht ähnlich wie $Pb(HPO_4)_2$ [S. 414]. — Gef. 42.01% Pb, 30.59 As (ber. 42.48, 30.83). A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 224, Fußnote).

II. Blei und Arsen mit Stickstoff sowie mit Schwefel. A. $(NH_4)_2Pb[As_2(NH)O_4]_2$. *Ammoniumbleiimidodimetaarsenat.* — Annähernd. — Durch Einw. der Lsg. von PbJ_2 in fl. NH_3 auf As_2O_5 wie bei der Cr- und Mo-Verb. [S. 635 u. 651]. — Weißer schwerer Nd. ROSENHEIM u. JACOBSOHN (307).

		ROSENHEIM u. JACOBSOHN.	
NH_3	9.00	7.47	7.29
Pb	28.10	23.80	22.80
As_2O_5	62.90	67.30	
$(NH_3)_4Pb(As_2O_4)_2$	100.00	98.57	

B. $xPbS,yAs_2S_3$. *Bleisulfarsenite.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — As_2S_3 begünstigt die Verflüchtigung von PbS. Denn beim Weißglühen von 10 T. Bleiglanz mit 5 T. As_2S_3 im Kohlentiegel bleibt nur 1 T. dehnbares Pb zurück. J. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 56, (1834) 412; *J. prakt. Chem.* 2, (1834) 490). — In der *Natur.* — Beim Zusammenschm. von PbS und As_2S_3 im H_2S-Strom entstehen wohl Gemische; nur $2PbS,As_2S_3$ vielleicht als Verb. Beim Erhitzen von $PbCl_2$ mit As_2S_3 in einer Retorte im Sandbade, dann über freier Flamme bildet sich $AsCl_3$; doch wird stets etwas $PbCl_2$ nicht umgesetzt. Bei höherer Temp. sublimiert As_2S_3 reichlich. NH_3 entzieht den Schmelzen As_2S_3, mit Ausnahme der nach b) zusammengesetzten. H. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 442). — Na_2S in sd. 10%ig. Lsg. löst aus den natürlichen As_2S_3 und läßt PbS zurück. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 116).

b) $4PbS,As_2S_3$. α) *Natürlich.* — *Jordanit.* — Bleigrau, stark glänzend, sehr oft angelaufen (rot, grün, blaugrün, gelb); Strich schwarz [Unterschied von Dufrenoysit und Skleroklas]; opak; Bruch muschlig. — Monoklin prismatisch; 0.4945 : 1 : 0.2655; $\beta = 90^\circ 33^1/_2{}'$. Sehr flächenreiche Kombinationen von 35 beobachteten Formen; pseudohexagonal durch die Kombination von {100}, {101}, $\{10\bar{1}\}$; drei Prismenzonen schneiden sich in b{010} unter nahezu gleichen Winkeln. Lamellare Zwillingsbildung nach $\{10\bar{1}\}$. Vollkommen spaltbar nach {010}. (001) : (101) = *28° 6½′; (010) : (250) = *38° 58¼′; (001) : (100) = 89° 26½′; (010) : (110) = 63° 41′; (011) : (010) = 75° 8′; (111) : (010) = 76° 53′; $(11\bar{1})$: (010) = 76° 47′; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 26° 14′; $(11\bar{1})$: $(1\bar{1}\bar{1})$ = 26° 26′. H. BAUMHAUER (*Ber. Berl. Akad.* **1891**, 697, 915; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 207; **38**, (1904) 635 [III]); R. H. SOLLY (*Z. Kryst.* **35**, (1902) 329 [I]). Vgl. a. HINTZE (*Handb.* **1904**, I, 1142); P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 768); G. VOM RATH (*Verh. naturhist. Ver. Bonn, März* **1864**; *Pogg.* **122**, (1864) 387; *Ergänz.* **6**, (1874) 363); SCHWANTKE bei C. GUILLEMAIN (*Beiträge z. Kenntnis der natürl. Sulfosalze, Dissert., Breslau* (Wüstegiersdorf) **1898**, 40); TSCHERMAK (*Miner. Mitt.* **1873**, 215); LEWIS (*Phil. Mag.* [5] **5**, (1877) 139, 1878). — Kristalle häufig mit Anlauffarben. Auch schwarze kugelige Gebilde, D.[25] 6.339. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 78). — Härte 3. — D. 6.3842 (6.4012), L. SIPÖCZ (*Miner. Mitt.* **1873**, 29); 6.393, VOM RATH; 5.480 (Mittel aus 5 Bestt.), GUILLEMAIN (42); wohl wegen Einschluß von Pyrit zu niedrig; 6.413. SOLLY (I, 327).

		SIPÖCZ.		LUDWIG.	GUILLEMAIN.	SACHS.		JACKSON.	
Pb	68.84	69.99	68.95	70.80	68.67	70.15	70.23	68.61	68.83
As	12.49	12.78	12.86	17.06	12.46	11.34	11.40	12.32	12.46
S	18.67	18.18	18.13	9.90	18.81	18.26	18.17	18.19	18.42
$Pb_4As_2S_7$	100.00	100.95	100.05	99.63	99.94	99.75	99.80	99.12	99.71

Aus dem Dolomit des Binnentals. Die zweite Summe mit 0.11% Sb. SIPÖCZ. — Von Nagyag; mit PbS gemengt; Summe mit 1.87% Sb. LUDWIG (*Miner. Mitt.* **1873**, 216). — Stark glänzende Kristalle und Kristallfragmente aus dem Dolomit des Binnentals; gef. Pb : As : S = 4 : 2 : 7.1. GUILLEMAIN (41). — Aus der Blei-Scharleygrube bei Beuthen als Kluftausfüllung neben mulmigem Bleiglanz. Die erste Probe noch mit 0.18, die zweite mit 0.20% Eisen. A. SACHS (*C.-B. Miner.* **1904**, 723). — Aus dem Binnental. JACKSON bei SOLLY (I, 328) und bei R. H. SOLLY u. H. JACKSON (*Miner. Mag.* **12**, (1900) 282; *N. Jahrb. Miner.* **1901**, II, 348).

Eine Abart aus dem Binnental, mattschwarz, häufig bunt angelaufen, die leicht in kleine, mit einem dünnen Häutchen (wohl As_2O_3) überzogene Teile zersprang, ergab bei 3 übereinstimmenden Analysen die Formel $Pb_6As_2S_{10}$, die unwahrscheinlich ist. Das Mineral war wohl ein zers. Jordanit. GUILLEMAIN (42).

β) *Künstlich* (?). — 1. Schm. der ber. Mengen PbS und As_2S_3 im H_2S-Strom. SOMMERLAD (446). — 2. Anhaltendes starkes Erhitzen von $Pb(AsS_2)_2$ im H_2S-Strom, bis kein As_2S_3 mehr entweicht. SOMMERLAD (443). — Nach (1) bleigraue dichte M. D. 6.101; nach (2) schwarzgrau. Nicht zu starkes Erhitzen verdampft kein As_2S_3. NH_3 wirkt nicht. H. KOH zers. SOMMERLAD.

	nach	SOMMERLAD. (1)	(2)
Pb	68.89	69.20	68.72
As	12.48	12.26	12.93
S	18.63	18.18	18.66
$Pb_4As_2S_7$	100.00	99.64	100.31

Gef. nach (2) [bei dem im Original die Summe 100.22 ber. ist] Pb : As : S = 3.8 : 2 : 6.78. SOMMERLAD (444).

c) $7PbS,2As_2S_3$. — *Lengenbachit.* — Stahlgraue stark glänzende, oft sehr dünne, biegsame, undurchsichtige wahrscheinlich trikline Blätter. D. 5.80. R. H. SOLLY (*Miner. Mag.* **14**, (1905) 72; *Bull. soc. franç. minér.* **28**, (1905) 283). $D.^{15.5}_{4}$ 5.85. — Gef. im Mittel 57.89 % Pb, 13.46 As, 19.33 S; mit 0.17 Fe, 2.36 Cu, 5.64 Ag, 0.77 Sb Summe 99.62. Ersetzen Cu_2 und Ag_2 einen Teil des Pb, so ist Pb : As : S = 1.761 : 1 : 3.244 oder nahe 7 : 4 : 13. A. HUTCHINSON (*Z. Kryst.* **43**, (1907) 465).

d) $10PbS,3As_2S_3$. *Oder* $3PbS,As_2S_3$. — *Guitermanit.* — Mit Zunyit zusammen auf der Zuñi-Grube, Anvil Mountain bei Silverton, San Juan Co., Col. — Blaugrau; schwach metallglänzend. Härte 3. $D.^{17.5}$ 5.94 (korr.). W. F. HILLEBRAND (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **20**, (1885). [Auch bei F. W. CLARKE (*Proc. Col. Scient. Soc.* 1883/84. 124; *U. S. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 247; *Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 146.] Funkenspektrum: A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 291). — Gef. 63.60 (61.63) % Pb, 13.40 (13.00) As, 19.67 (19.56) S; mit 1.77 (3.82) Zunyit u. a. Summe 99.06 (99.63). HILLEBRAND.
Kupferhaltig als *Seligmannit.* — Kristallographisches über diesen bei R. H. SOLLY (*Miner. Mag.* **13**, (1903) 336; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 421).

e) $2PbS,As_2S_3$. *Bzw.* $Pb_2As_2S_5$. *Bleipyrosulfarsenit.* α) *Dufrenoysit.* — Von DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 379) nach P. A. DUFRÉNOY benannt und in derben Proben analysiert; von SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN (*Pogg.* **94**, (1855) 117) zuerst erkannt und beschrieben. — Der von G. VOM RATH (*Pogg.* **122**, (1864) 373) als rhombisch angegebene Dufrenoysit aus dem Binnental ist nach R. H. SOLLY (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 331 [II]) monoklin prismatisch; 0.6510 : 1 : 0.6126; β = 90° 33½'. Flächenreiche Kombinationen von 33 beobachteten Formen. (100) : (101) = *47° 2¼'; (101) : (001) = *43° 31¼'; (010) : (212) = *77° 22'; (100) : (10$\bar{1}$) = 46° 27'; ($\bar{1}$01) : (00$\bar{1}$) = 43° 0'; (010) : (011) = 58° 30½'. Vollkommen spaltbar nach {010}. Vgl. a. HINTZE (1036); GROTH (766); H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 78 [I]; III, 649). — Spröde und zerbrechlich. Blei- bis stahlgrau. Selten angelaufen; Strich chokoladen- oder rötlichbraun; undurchsichtig; lebhaft metallglänzend. Härte 3. D. 5.549, DAMOUR; D_4. 5.555, LANDOLT, bei VOM RATH; $D.^{21}$ 5.569, VOM RATH; 5.52 bis 5.53, BAUMHAUER (I, 85); 5.50. SOLLY (II, 336). — Schm. im Kolben fast ohne Spratzen und gibt ein Sublimat von S und As_2S_3. Das Sublimat im Glasrohr besteht unten aus As_2O_3, oben aus S. Schm. auf Kohle leicht und verflüchtigt sich fast gänzlich. — Funkenspektrum: DE GRAMONT.

			DAMOUR.			BERENDES.		KÖNIG.	GUILLEMAIN.
2Pb	414	57.18	55.40	56.61	57.09	53.62	52.02	57.42	57.38
2As	150	20.72	20.69	20.87	20.73	21.76	21.35	20.89	21.01
5S	160	22.10	22.40	22.30	22.18	23.27	23.11	22.55	21.94
$Pb_2As_2S_5$	724	100.00	99.44	101.03	100.00	99.00	96.83	100.86	100.33

Die erste Summe mit 0.44 % Fe, 0.30 Cu, 0.21 Ag; die zweite mit 0.32 Fe, 0.22 Cu, 0.71 Ag; die dritte Analyse unter Annahme isomorpher Beimengung der Fremdmetalle. DAMOUR. — Die erste Summe mit 0.30 % Fe und 0.05 Ag. BERENDES (*De Dufrénoysite Vallis Binnensis,*

Dissert., *Bonn* **1864**); auch bei vom Rath (374); s. a. Petersen (*N. Jahrb. Miner.* **1867**, 203). — Kristall. König bei Baumhauer (I, 86). — Oberste Kruste von Kristallstücken. Guillemain (18).

β) Künstlich (?). — 1. Aus den ber. Mengen der Bestandteile bei nicht zu hoher Temp. im H_2S-Strom. Die durch Zusammenschm. von 6 Mol. $PbCl_2$ und 5 Mol. As_2S_3 entstehende M. enthält viel $PbCl_2$. Sommerlad (445). — 2. Längeres schwaches Erhitzen von $Pb(AsS_2)_4$ im Schiffchen in H_2S. Sommerlad (443). — 3. Fällen von Pb-Lsg. mit Natriumsulfarsenit. Berzelius (*Pogg.* **7**, (1826) 147). — Nach (1) hell stahlgraue glänzende an Antimonglanz erinnernde M. aus kleinen Nadeln. Sehr leicht zu einem grauen Pulver zerreibbar. D. 5.505. Schm. leicht im Glasrohr; gibt erst in stärkerer Hitze As_2S_2 ab. NH_3 wirkt etwas. KOH, Alkalisulfide und Säuren zers. Nach (2) grauschwarze poröse M.; D. 5.590. Sommerlad. — Nach (3) rotbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Nd. von braunem Pulver. Schm. leicht, ohne As_2S_3 zu verlieren, und erstarrt zu einer metallisch-grauen M. von glänzend kristallinischem Bruche und grauem Pulver. Berzelius. Ueber Zerlegung solcher Verbb. s. Field (*Chem. Soc. Quart. J.* **14**, (1862) 158; *J. B.* **1861**, 974).

		Sommerlad.	
		nach (1)	(2)
Pb	57.18	57.21	57.80
As	20.72	20.86	20.48
S	22.10	22.15	
$Pb_2As_2S_5$	100.00	100.22	

f) $3PbS,2As_2S_3$. *Rathit.* — Der aus dem Dolomit des Binnentals ist rhombisch bipyramidal. 0.4782 : 1 : 0.5112. Sehr flächenreiche Kristalle, manche fein gestreift, mit 62 beobachteten Formen z. T. sehr komplizierter Indices. Prismatisch nach der c-Achse. (010) : (110) = 64° 26½′; (011) : (010) = 62° 55½′; (111) : (010) = 70° 45′; (111) : (100) = 46° 25′; (111) : (001) = 49° 50′; (101) : (100) = 43° 5½′. Zwillingsbildung nach {074} u. {0.15.1}. Vollkommen spaltbar nach {010}. H. Baumhauer (*Z. Kryst.* **25**, (1896) 593); Solly (I, 336). Vgl. a. Hintze (1020); Groth (765). — $D.^{15}$ 5.32. In Farbe und Glanz dem Dufrenoysit ähnlich. Baumhauer. D. 5.412, 5.421; Härte 3; blei-, auch stahlgrau (wahrscheinlich durch winzige Pyriteinschlüsse); Strich chokoladenbraun, opak; Bruch muschlig. Solly (I, 339). — Spratzt beim Erhitzen im offenen Rohr ziemlich stark, schm. dann leicht und erstarrt radialstrahlig. Stärkeres Erhitzen liefert gelbes und rotes Sublimat und SO_2. Der Rückstand raucht auf Kohle vor dem Lötrohr stark, wird matt schwarz, schrumpft und hinterläßt schließlich eine mit Bleikügelchen durchsetzte schlackige M., l. in h. HNO_3. Baumhauer.

		Böhmer.		Jackson.	
Pb	51.37	52.98	51.51	51.62	52.43
As	24.81	17.21	24.62	24.91	21.96
S	23.82	23.72	23.41	23.62	24.12
$Pb_3As_4S_9$	100.00	99.03	99.54	100.15	99.27

Summe mit 4.53 % Sb und 0.56 Fe. Böhmer bei Baumhauer (599). Die letzte Summe einschließlich 0.43 Sb und 0.33 Fe. Jackson bei Solly (I, 326, 328) und bei Solly u. Jackson.

Wiltshireit. — Zuerst, W. J. Lewis (*Phil. Mag.* [6] **20**, (1910) 474), für ein besonderes Mineral gehalten, ist identisch mit Rathit. Solly (*Miner. Mag.* **16**, (1913) 121); W. J. Lewis (*Miner. Mag.* **16**, (1913) 197; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, I, 188 [III]). — Bleigraue, an den Endflächen zinnweiße zusammengehäufte Kriställchen, W. J. Lewis (*Z. Kryst.* **48**, (1910) 514); verhältnismäßig einfach (Rathit komplizierte Zwillinge); rhombisch (monoklin?), 0.5869 : 1 : 1.0698, β = 79° 16′. Lewis (III).

g) $4PbS,3As_2S_3$. *Baumhauerit.* — Der aus dem weißen Dolomit des Langenbachbetts im Binnental ist monoklin prismatisch; 1.1368 : 1 : 0.9472; β = 97° 17′. Sehr flächenreiche Kristalle (über 50 Formen beobachtet). a{100} vorherrschend. (100) : (101) = *50° 27′; (101) : (001) = *32° 16′; (010) : (11$\bar{1}$) = *50° 33′. Vollkommen spaltbar nach a. Bruch muschlig. Härte 3. D. 5.330. Blei- bis stahlgrau, zuweilen bunt angelaufen; Strich chokoladenbraun. undurchsichtig. Metallglanz. Solly (II, 321). [S. a. Solly (*Miner. Mag.* **13**, (1903) 336; *Z. Kryst.* **41**, (1905) 421).] Vgl. a. Groth (765); Baumhauer (III, 652). — Gef. von H. Jackson 48.86 % Pb, 26.42 As, 24.39 S, Summe 99.67 (ber. 48.75, 26.64, 24.61). Solly (II, 329).

Liveingit aus dem Binnental, monoklin, angelaufener Zwilling nach (100) hat 47.58 % Pb, 26.93 As, 24.91 S. R. H. Solly u. H. Jackson (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **11**, (1901) 239; *Z. Kryst.* **37**, (1903) 304). — Hierher scheint auch ein Mineral, D. 5.405, zu gehören, in dem Uhrlaub (*Pogg.* **100**, (1857) 540) fand 47.58 Pb (0.94 Ag), 25.74 As, 24.66 S, Summe 98.92. Solly.

h) PbS,As_2S_3. *Bleimetasulfarsenit.* $Pb(AsS_2)_2$. α) *Sartorit.* — Auch *Arsenomelan, Skleroklas* oder *Bleiarsenglanz* genannt. Mit andern Bleisulfarseniten im Dolomit des Binnentals (Schweiz). — Das zuerst von G. vom Rath (*Pogg.* 122, (1864) 380) als rhombisch beschriebene Mineral ist nach Trechmann (*Z. Kryst.* **43**, (1907) 548) monoklin prismatisch mit 1.2755 : 1 : 1.1949; $\beta = 102^\circ 12'$. Ueber 90 beobachtete Formen an den meist nach der b-Achse verlängerten Kristallen. (100) : (101) = *40° 24½'; (100) : ($\bar{1}$01) = *53° 25'; (100) : (110) = *51° 16'. Zwillinge nach {100}. Deutlich spaltbar nach {100}. Vgl. a. Groth (764), Hintze (999); Baumhauer. Kommt in zwei kristallographisch verschiedenen, chem. wohl gleichen Arten vor. G. F. H. Smith u. R. H. Solly (*Miner. Mag.* 18, (1919) 259). Aeußerst spröde und zerbrechlich. Härte 3; D. 5.393, nach Baumhauer (*Ber. Berl. Akad.* **12**, (1895) 243; *Z. Kryst.* **29**, (1898) 159) 5.05, nach Solly (I, 325) 4.980. Licht bleigrau, Strich rötlichbraun. Verhält sich chemisch wie d) aber zerspratzt stark beim Erhitzen; frisch gebrochen, schon im Sonnenlicht. Schm. leicht.

			v. Waltershausen.	Stockar-Escher.	König.		Jackson.	
Pb	207	42.68	44.56	47.22	46.08	43.24	43.93	43.72
2As	150	30.93	28.56	26.58	26.28	30.80	30.46	30.12
4S	128	26.39	25.91	25.54	25.26	25.81	25.60	25.12
$PbAs_2S_4$	485	100.00	99.90	100.96	97.26	99.85	99.99	98.96

Die Summe einschließlich 0.45 Fe und 0.42 Ag, Sartorius v. Waltershausen; einschließlich 1.62 Ag. Stockar-Escher (Kenngott's *Miner. Forschungen* 1856/57, 176). König bei Baumhauer. H. Jackson bei Solly (I, 326) und bei Solly u. Jackson. Andere Analysen in der Literatur unter d). — Baumhauer bevorzugt nach der Analyse von König, deren Verlust (2.38 %) er zum As rechnet oder auf die drei Bestandteile gleichmäßig verteilt, die Formel $3(PbS,As_2S_3),2PbS,As_2S_3$, die ergibt: 46.30 % Pb, 28.38 As, 25.32 S.

β) *Künstlich (?).* — Da die physik. Eigenschaften der M. nach (1) anders wie die von α) sind, liegt wohl ein Gemisch vor. — 1. Zusammenschm. der Bestandteile in ber. Mengen im H_2S-Strom. — 2. Das Gemisch von 3 Mol. $PbCl_2$ und 4 Mol. As_2S_3 wird auf dem Sandbade schwarz ohne zu schm. und läßt nur wenig $AsCl_3$ dest. Es schm. über freier Flamme, entw. $AsCl_3$, aber nicht die ber. Menge, und läßt As_2S_3 sublimieren. Die Schmelze sondert sich in zwei Schichten, von denen die obere dunkelrot glasartig ist und im wesentlichen aus As_2S_3 besteht, während die untere schwarzgraue, kristallinische und sehr spröde viel $PbCl_2$ enthält. Wird $PbCl_2$ mit stark überschüssigem As_2S_3 im bedeckten Porzellantiegel, der in einem mit MgO gefüllten Thontiegel eingebettet ist, im Windofen erhitzt, so hinterbleibt im wesentlichen geschm. PbS mit etwas $PbCl_2$ und As_2S_3. — Schwarze glänzende, sehr leicht zerdrückbare M. von schwarzem Pulver und Strich. D. 4.585. Erhitzen in H_2S führt in $2PbS,As_2S_3$ und in $4PS,As_2S_3$ [s. diese] über. KOH, Alkalisulfide, HNO_3 und HCl zers. — Gef. 42.21 % Pb, 30.54 As, 26.83 S, Summe 99.58 (ber. 42.68, 30.90, 26.39). Sommerlad (442).

C. $xPbS,yAs_2S_5$. *Bleisulfarsenate.* — Pb-Salze werden durch Na_3AsS_4 rot, durch $Na_4As_2S_7$ dunkelbraun gefällt. — Beide Ndd. sind nach dem Trocknen schwarz. Berzelius.

D. *Bleiarsen(3)-sulfat. Mit basischem Arsensulfat.* $As_2O_3,SO_3,PbSO_4$. — Eine Verb. mit normalem Arsensulfat konnte nicht erhalten werden. — Man löst 1.25 Mol. As_2O_3 und 1 Mol. frisch gefälltes $PbSO_4$ in konz. H_2SO_4, raucht ab und preßt zwischen erwärmten Thonplatten die Mutterlauge ab. — Mikrokristallinisches Pulver. Sehr unbeständig. H. Kühl (*Arch. Pharm.* **245**, (1907) 379).

	Berechnet	Kühl. Gefunden	
As	25.82	25.54	25.66
Pb	35.62	35.95	35.78
SO_4	33.05	33.24	33.95

III. Blei, Arsen und Halogene. A. *Fluorverbindungen.* a) *Arsenbleifluoride.* a[1]) *Arsen(3)-verbindung.* — Die Lsg. von As_2S_3 in überschüssiger HFl löst wenig $PbCO_3$. — H_2S fällt aus der Lsg. sämtliches As und Blei. F. Fischer u. K. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 314).

a[2]) *Arsen(5)-verbindung.* — Die Lsg. von As_2S_5 in überschüssiger HFl löst ziemlich reichlich $PbCO_3$. — Elektrolyse schlägt auf Platinblech festes und zusammenhängendes arsenhaltiges Pb nieder. H_2S fällt Pb und As völlig. Fischer u. Thiele.

b) *Bleifluoridarsenat.* $PbFl_2,3Pb_3(AsO_4)_2$. *Fluormimetesit.* — 1. Schm. der Bestandteile. M. Amadori (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 38). — 2. $PbHAsO_4$ wird 5 Stdn. mit NaFl-Lsg. (35 g/l) gekocht. C. C. McDonnell u. C. M. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **42**, (1916) 140, *Fußnote* [II]). — Erstarrungspunkt 1042°. Gibt mit den Bestandteilen eutektische Gemische. Amadori. — Gef. 23.71% As_2O_5 (ber. 23.44). McDonnell u. Smith.

B. *Chlorverbindungen.* B.[1] *Bleichloridarsenite.* a) $5PbO,2PbCl_2,As_2O_3$. *Bzw.* $2PbO,2PbCl_2,Pb_3(AsO_3)_2$. — *Ekdemit* (ἔκδημος = fremd, ungewöhnlich) bei Långban als kleine grobblättrige derbe, in gelben manganhaltigen Kalkspat eingesprengte M M. oder als grüngelber kristallinischer Anflug. — Tetragonal (vielleicht auch in zitronengelben Körnern rhombisch, also dimorph); doch nur derb mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach (001). Härte 2.5 bis 3; D. 7.14. Hellgelb, ins Grüne; auf der Spaltfläche starker Glasglanz, auf Bruchflächen Fettglanz. Schm. leicht zu einer gelben M., wobei $PbCl_2$ sublimiert. Ll. in HNO_3; in w. HCl zu einer Fl., die $KMnO_4$ reduziert. — Gef. 23.39% Pb, 8.00 Cl, 58.25 PbO, 10.60 As_2O_3, Summe 100.24 (ber. 22.16, 7.58, 59.67, 10.59). A. E. Nordenskiöld (*Geol. Fören.* **3**, (1877) 376; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 306).

b) $9PbO,4PbCl_2,2As_2O_3$. *Bzw.* $4PbCl_2,Pb_9As_4O_{15}$. — Diese Zus. haben sowohl a) als auch c). Die optischen Verschiedenheiten sind ebenfalls unwesentlich und wurden sekundär durch Druck hervorgerufen. A. Hamberg (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 212; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 105).

c) $4PbO,2PbCl_2,As_2O_3$. *Bzw.* $PbO,2PbCl_2,Pb_3(AsO_3)_2$. — *Heliophyllit.* — Ist, wie auch a), $PbO,2PbCl_2,Pb_3(AsO_4)_2$ (ber. 79.74% PbO, 8.46 Cl, 13.71 As_2O_5, Summe 101.91). C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.*, *2. Aufl.*, *2. Suppl.*, *Leipzig* 1895, 160). In a) mindestens liegt aber ein Arsenit vor. Peters. — Schwefelgelbe glänzende Blätter. Nach Brögger rhombisch; 0.9666 : 1 : 2.2045. Täfelchen von c{001} und q{011}, Zwillinge nach {110}. (011) : (001) = 48° 48'; (011) : ($0\bar{1}1$) = 78° 32'. c-Achse ist spitze Bisektrix; großer Achsenwinkel, starke Dispersion der Achsen $\varrho > v$; auch starke Doppelbrechung. Ll. in HNO_3 unter Abscheidung von $PbCl_2$; l. in HCl. G. Flink (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1888**, 571; *N. Jahrb. Miner.* **1890**, I, 22; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 94). [Vgl. Sjögren (*Geol. Fören.* **10**, (1888) 441).]

		Flink.	Hamberg.	
PbO	81.28	80.70	81.03	80.99
Cl	8.63	8.00	8.05	7.96
As_2O_3	12.03	11.69	10.85	10.49
$6PbO,4Cl,As_2O_3$	101.94	100.93	100.64	101.09
Dem Cl äq. O	1.94	1.80	1.80	1.79
$2PbCl_2,Pb_4As_2O_7$	100.00	99.13	98.84	99.30

Die Summen mit 0.54% (Mn,Fe)O, Flink; mit 0.08, 0.11 CaO, 0.07, 0.16 (Mn,Fe)O, 0.56, 1.38 Sb_2O_5. Hamberg.

B.[2] *Bleichloridarsenate.* a) *Verschiedenes.* — 1. Aus gemischten Lsgg. von Alkaliarsenat und -chlorid durch $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$. [Zus. nicht angegeben.] H. Rose (*Handb. anal. Chem.*, *5. Aufl.*, Braunschweig 1851, II, 406). Durch $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus NaCl enthaltender Na_2HAsO_4-Lsg.; Einw. verd. Lsgg. von NaH_2AsO_4 und KH_2AsO_4 auf festes $PbCl_2$; aus verd. Lsgg. von $PbCl_2$ und Na_2HAsO_4, Na_3AsO_4, selbst H_3AsO_4. Aus überschüssigem NaH_2AsO_4 oder KH_2AsO_4 und $PbCl_2$-Lsg. entsteht $PbHAsO_4$. McDonnell u. Smith (II, 144, 143, *Fußnote*). — 2. Man fügt zu einer Lsg. von $PbHAsO_4$

in verd. HCl (30 : 860 ccm) NH_3, bis sich gerade ein Nd. zu bilden beginnt, und gießt die Lsg. in 10 l k. W. Läßt man die HCl-Lsg. krist., so mengen sich zuweilen $PbHAsO_4$ oder $PbCl_2$ oder beide bei. McDonnell u. Smith (II, 141). — 3. Man setzt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zur h. Lsg. von $PbHAsO_4$ in verd. HCl, bis sich ein Nd. zu bilden beginnt, und läßt abkühlen. McDonnell u. Smith (II, 141). — 4. Man kocht $PbHAsO_4$ mit 40%ig. NH_4Cl-Lsg., die eine $^1/_2$% des NH_4Cl betragende Menge löst, gießt in viel k. W. und wäscht die l. Chloride fort. McDonnell u. Smith (II, 139). — 5. Man kocht $PbHAsO_4$ mit der Lsg. von 150 g NaCl in 500 ccm W. 1 Stde. und läßt das klare Filtrat erkalten. Nur wenige Kristalle. Ueber die Verw. verd. NaCl-Lsg. s. unter b). McDonnell u. Smith (II, 141). — 6. Man fügt zu der sd. NaCl-Lsg. H_3AsO_4, dann $Pb(C_2H_3O_2)_2$ so lange, wie sich der Nd. gerade noch löst, und läßt erkalten. Etwas größere Ausbeute. McDonnell u. Smith (II, 142). — 7. Man läßt das Filtrat von (6) 5 Wochen bei etwa 15° stehen und wäscht die große Menge NaCl von der geringen Menge der Verb. fort. McDonnell u. Smith (II, 142). — 8. Aus $PbHAsO_4$ und w. PCl_2-Lsg. In die Lsg. geht freie HCl. Der feste Körper entspricht sehr nahe b). McDonnell u. Smith (II, 140).

Nach (2) bis (8) ähnlich b). Nach (2) Nd. aus mkr. langen hexagonalen Prismen mit Pyramiden derselben Ordnung am Ende oder einer Kombination von Pyramide und basischem Pinakoid; nach (3) viel größere (z. B. 0.07 × 0.01 mm); nach (4) gallertartiger Nd.; (6) Prismen mit Pyramiden 2. Ordnung (entgegen (2)); (7) wie Mimetit faßförmige Kristalle. McDonnell u. Smith. — Viel W. zers. nicht. H. Rose.

Nach (2) bis (8) mit etwas mehr Cl als b). Außer c) scheint noch ein Chloridarsenat mit etwa 4% Cl zu bestehen. McDonnell u. Smith (II, 143, *Fußnote*).

		McDonnell u. Smith.			
	Ber. für b)	nach (2)		(3)	(4)
PbO	74.97	75.06	74.83		74 64
Cl	2.38	2.66	2.96	2.52 bis 2.83	2.72
As_2O_5	23.18	22.84	22.76		22.81
	100.53	100.56	100.55		100.17
Dem Cl äq. O	0.53	0.60	0.67		0.61
	100.00	99.96	99.88		99.56

b) $PbCl_2,3Pb_3(AsO_4)_2$. *Bzw.* $Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$. — Ist ein komplexer *Bleiarsenatapatit* $[Pb\{(PbAsO_3.O)_2Pb\}_3]Cl_2$. A. Werner (*Ber.* 40, (1907) 4448). — S. a. Darst. und Eigenschaften unter a). — In der Natur als *Mimetesit* (*Mimetit*). — S. a. Bleigummi unter Pb,As,Al.

1. Man fügt $Pb_3(AsO_4)_2$ zu schm. $PbCl_2$, Lechartier (*Compt. rend.* 65, (1867) 174); arbeitet wie bei $PbCl_2,3Pb_3(PbO_4)_2$ [S. 423], Michel, mit $PbCl_2$, $(NH_4)_2HAsO_4$, das in einem besondern Rohr eingebracht wird, und überschüssigem NH_4Cl im Einschmelzrohr. Weinschenk (492). — 2. Schm. von PbO mit $NaAsO_3$, dem über 10% NaCl zugemischt sind. C. Lefèvre (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 25). — 3. Aus gesättigten Lsgg. von $PbCl_2$ und l. Arsenaten (0.04 Mol. As_2O_5/l). C. C. McDonnell u. C. M. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2032 [I]). — 4. Man kocht $PbHAsO_4$ 5 Min. mit (a) 2%ig., (b) 10%ig. NaCl-Lsg. 40% des As im $PbHAsO_4$ lösen sich als H_3AsO_4 und Na_2HAsO_4. Die Lsg. wird deutlich sauer gegen Methylorange. McDonnell u. Smith (II, 140). — 5. Man fügt zu 2 l gesättigter sd. NaCl-Lsg. 30 g H_3AsO_4, dann $Pb(C_2H_3O_2)_2$, bis der Nd. nicht mehr verschwindet, versetzt das klare Filtrat mit 600 ccm sd. W., dekantiert die klare Lsg. von dem sich fast sofort bildenden und sich schnell absetzenden Nd. nach einigen Min. und wäscht mit sd. W. durch Dekantieren chlorfrei. In viel kleinern Kristallen beim schnellen Zufügen der obigen gesättigten Lsg. in Alkalichlorid zu 3 bis 6 Vol. sd. W. Unter Verw. von k. W. entsteht c). McDonnell u. Smith (II, 144).

Kristalle, LECHARTIER; durchsichtig, von 2 cm Länge bei 1 mm Durchmesser. D. 7.12. MICHEL. Kristalle von der Form des Apatits, nicht so gut ausgebildet wie die des $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$. WEINSCHENK. Nach (5) hexagonal, schwach gelb (wohl durch Spuren von Verunreinigungen); nach F. E. WRIGHT optisch negativ, einachsig (wie ein Mimetesit von Nertschinsk), $\varepsilon = 2.13$, $\omega = 2.16$; parallele Auslöschung; $D.^{15}$ 7.15. MCDONNELL u. SMITH (II, 145). Krist. wohl aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft-CO_2 zu erhalten. G. CESÀRÒ (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 327). — Erstarrungspunkt 1140°. Bildet mit den Bestandteilen eutektische Gemische. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 38). — Ll. in verd. HNO_3. LECHARTIER. — Schm. mit der Fl-Verb., mit Pyromorphit oder mit Vanadinit ergibt Mischkristalle. AMADORI.

Mimetesit ist hexagonal bipyramidal; 1 : 0.7224. Meist Kombination von m{10$\bar{1}$0}, o{10$\bar{1}$1}, c{0001}. (0001) : (10$\bar{1}$1) = *39° 50'. HAIDINGER. Weiße prismatische Kristalle mit c, m, a{11$\bar{2}$0}, y{20$\bar{2}$1}, x{10$\bar{1}$1}, s{11$\bar{2}$1}; a : c = 1 : 0.7284. A. SERRA (*Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) I, 361). Brechungsindizes: $\omega = 1.474$; $\varepsilon = 1.465$, DES CLOIZEAUX; an 3 Vorkommen: $\omega = 2.1326$ bis 2.1392 (C), 2.144 bis 2.1488 (D), 2.1915 bis 2.2220 (F); $\varepsilon = 2.1178$ bis 2.1236, 2.1286 bis 2.1346, 2.1750 bis 2.2053. H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* **13**, (1903) 324; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 419). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 827). Kristallographisches auch bei E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 35; **5**, (1882) 254). Brechungsindizes auch bei H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* **13**, (1903) 324; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 419). Optisch zweiachsig (im Gegensatz zu Pyromorphit [S. 424], JANNETTAZ u. MICHEL; in einer Abart von Nertschinsk (mittlere Teile mit 2.25 % P_2O_5) einachsig. P. v. JEREMEJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] **22**, (1886) 179; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 193). Kristalle kurz säulenförmig, nadelig, tafelartig oder pyramidal, selten lose, meist einzeln aufgewachsen oder verbunden zu Drusen, zu stern-, rosetten-, knospen-, wulst- und fäßchenförmigen Gruppen. Bisweilen bildet Mimetesit eine Hülle um Pyromorphit. — Pseudomorphosen nach gestricktem Bleiglanz, G. VOM RATH, nach Anglesit. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. **1887**; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 293). Isomorph mit Pyromorphit, Vanadinit und Apatit. — Farblos, gewöhnlich gelb (honig- und wachsgelb), gelblich- oder pistaziengrün, [in letzterm Falle z. B. fäßchenförmige Gebilde von grünlichgelbem Pulver aus der Roure-Grube bei Pontgibaud (Dept. Puy-de-Dôme), F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 45)], grau; durchscheinend. [Rötlicher und schwarzer von Långban: LINDGREN (*N. Jahrb. Miner.* **1882**, 21).] Fett- oder Diamantglanz. Bruch muschlig bis uneben. Härte 3.5 bis 4. D. 6.98 bis 7.25. — Wird beim Erwärmen in demselben Sinne wie Apatit elektrisch: Beim Erkalten sind die Enden der Hauptachsen (Endflächen und umliegende Pyramidenflächen) positiv, die seitlichen Prismenflächen negativ. Vom Apatit verschieden, aber gleich gewissen Beryllen darin, haben die Prismenflächen, mit denen oder in deren Nähe die Kristalle aufgewachsen gewesen sind, nicht negative, sondern positive Spannung. W. G. HANKEL (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 423). — Gibt auf Kohle vor dem Lötrohr As-Geruch und wird mit Heftigkeit zu Pb-As reduziert. L. in HNO_3 und wss. KOH. BERZELIUS; G. ROSE; WÖHLER (*Pogg.* **4**, (1825) 161). Ll. in schwacher HNO_3. PUFAHL. L. in k. konz. Citronensäure. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 732). HCl-Gas zers. so leicht wie $Pb_3(AsO_4)_2$ [S. 673]. HIBBS (10).

		McDONNELL u. SMITH.		
		nach (4, a)	(4, b)	(5)
PbO	74.97	74.75	74.56	73.90
Cl	2.38	2.39	2.39	2.46
As_2O_5	23.18	23.25	23.39	23.18
$10PbO,2Cl,3As_2O_5$	100.53	100.39	100.34	100.18
Dem Cl äq. O	0.53	0.54	0.54	0.55
$Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$	100.00	99.85	99.80	99.63

Die Summe unter (5) mit 0.64% Na_2O. McDONNELL u. SMITH (II, 144).

		MICHEL.	BERGEMANN.	SMITH.
		Künstlich	Natürlich	
$PbCl_2$	9.34	9.92	9.92	9.38
$3Pb_3(AsO_4)_2$	90.66	89.75	90.07	89.5
$PbCl_2,3Pb_3(AsO_4)_2$	100.00	99.67	99.99	99.73

	Rammelsberg.	Behrendt.	Dufrénoy.	
PbO	74.96	72.25	74.62	73.87
Cl	2.39	2.34	2.65	2.31
As_2O_5	23.20	22.88	22.20	21.65
$Pb_{10}Cl_2As_6O_{24}$	100.55	98.97	99.85	98.62

Mimetesit: Die gef. Summen einschließlich der später angegebenen Beimischungen. Ueber P_2O_5-haltigen (*Kampylit*) und Ca-haltigen (*Hedyphan*) s. S. 688 und S. 689. — Von Zacatecas. Bergemann (*Pogg.* **80**, (1850) 401). — Phoenixville, 0.84% $Pb_3(PO_4)_2$. J. L. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **20**, (1855) 248). — Berechnet von C. F. Rammelsberg (*Handb.* **1875**, II, 337). — Grube Azulaques bei La Blanca, Zacatecas. 1.12 P_3O_5, 0.38 V_2O_5. Behrendt bei Rammelsberg (336). — Erste Probe aus Horrhausen, 0.38 P_2O_5; zweite aus Cornwall, 0.79 P_2O_5. Dufrénoy (*Traité Minér.* III, 46).

	Jannettaz u. Michel.	Wöhler.		Rivot.		Jannettaz u. Michel.	Nikolajew.
$PbCl_2$	9.34		9.06	9.78	8.30	7.49	
PbO	67.53	63.25	67.75	67.63	73.65	68.09	72.54
As_2O_5	23.20	19.65	21.16	23.06	21.20	23.81	23.33
$PbCl_2,9PbO,3As_2O_5$	100.07		99.00	100.47	99.45	98.99	

	Koenig.	Rimatori.	Serra.	Pufahl.
$PbCl_2$	9.8	9.55	9.02	9.33
PbO	67.6	67.29	67.83	67.31
As_2O_5	22.6	23.16	22.89	23.12
	100.0	100.00	100.03	99.76

Ber. von E. Jannettaz u. L. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 200). — Johanngeorgenstadt, 1.03 P_2O_5. Wöhler. — Zacatecas (Mexiko), rein. Rivot. — Johanngeorgenstadt, 1.30 P_2O_5. Rivot. — Johanngeorgenstadt, fast rein, Spur P_2O_5. Die obigen Zahlen ber. aus 74.10% PbO, 23.41 As_2O_5. Jannettaz u. Michel. — Grube Kadaïnskij bei Nértschinsk, wachs- bis braungelbe Kristalle. Mit 1.00 P_2O_5 [Cl nicht best.] 96.87. Nikolajew bei von Jeremejew. — Grube San Toy, Santa Eulalia, Chihuahua, Mexiko, honiggelbe kleine Prismen. G. A. Koenig (*J. Acad. Nat. Sci. Philad.* **15**, 405; *Z. Kryst.* **55**, (1916) 409). — As_2O_5 mit P_2O_5. C. Rimatori bei Lovisato. Kupfergrube Bena de Padru bei Ozieri, Sassari, farblose oder weiße Nädelchen, manchmal zu Netzen oder Krusten vereinigt; auch Sterne aus gelblichen kurzen Kriställchen. Härte 3.5. D. 6.51 (kleiner als gewöhnlich, vielleicht weil nicht völlig rein. D. Lovisato (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) II, 43). — Ebendaher, aber weiße Kristalle; Summe mit 0.29 P_2O_5. Serra. — Farblose, auch lichtgraue (mit gelblichem Schein) durchscheinende bis milchige und undurchsichtige Prismen auf derbem Mimetesit aus Tsumeb (Südwestafrika). In vielen hundert Proben kein P_2O_5. $PbCl_2$ aus 2.38% Cl. O. Pufahl (*C.-B. Miner.* **1920**, 290).

	Genth. I.	Keller. II.
Pb	71.33	70.59
Cl	2.43	2.43
As_2O_5	24.78	24.70
	100.22	100.03

I. und II. aus der Diablo- und San Antonio-Grube (Mexiko), Mittel aus je 2 Analysen (II. von H. F. Keller); Summen bei I. (II.) mit 0.46 (—)% CaO, 0.75 (1.67) SnO, 0.05 (0.09) P_2O_5, 0.42 (0.55) Glühverlust. Genth.

c) $PbCl_2,2Pb_3(AsO_4)_2.H_2O$. *Bzw.* $Pb_5(PbCl)_2(AsO_4)_4,H_2O$. — Eingießen der nach (5) unter b) [S. 684] bereiteten gesättigten sd. Lsg. in das fünffache Vol. k. W. (28° bis 30°). — Kristallinischer Nd. Beim Glühen wasserfrei. — Gef. 73.80% PbO, (0.32 Na_2O), 3.42 Cl, 22.30 As_2O_5, 0.97 H_2O, Summe 100.81, nach Abzug von 0.77 O (dem Cl-Gehalt entsprechend) 100.04. McDonnell u. Smith (II, 144, *Fußnote*).

d) $3PbCl_2,Pb_3(AsO_4)_2$. — *Georgiadesit.* — Sehr selten unter den Neubildungen von Laurion [s. S. 345] in den Höhlungen einer stark glasigen Schlacke neben Laurionit sowie etwas Fiedlerit und Matlockit. Jüngste Bildung. — Weiße oder bräunlichgelbe,

harzglänzende bis 3 mm lange rhombische, scheinbar hexagonale Prismen, die nach der Basis etwas abgeflacht und parallel einer Seite tief gefurcht sind, mit hauptsächlich {100}, {010} und {011}; a : b : c = 0.5770 : 1 : 0.2228. Ebene der optischen Achsen parallel {100}; spitze Bisektrix positiv und parallel der senkrechten Achse. [Winkelmessungen im Original.] D. 7.1; Härte 3.5. Bei 150° kein Gewichtsverlust; schm. leicht im geschlossenen Rohr und läßt $PbCl_2$ sublimieren. K. W. greift nicht an. L. in k. HNO_3. — Gef. 36.38 % Pb [an Cl gebunden], 12.47 Cl, 38.86 PbO, 12.49 As_2O_5, Summe 100.20 (ber. 35.83, 12.28, 38.61, 13.28). A. Lacroix u. A. de Schulten (*Compt. rend.* **145**, (1907) 783; *Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 86).

e) $PbO,2Pb_3Cl_2,Pb(AsO_4)_2$ [?]. — S. unter B[1], c) [S. 683].

f) $Pb(Fl,Cl)_2,3Pb_3(AsO_4)_2$. — Die Schmelzen der Gemenge von $PbFl_2$, $PbCl_2$ und $Pb_3(AsO_4)_4$ geben Mischkristalle. M. Amadori (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 38).

C. *Bromverbindung. Bleibromidarsenat.* $PbBr_2,3Pb_3(AsO_4)_2$. *Brombleiarsenapatit.* — Ist komplexes $[Pb\{(PbAsO_3.O)_2Pb\}_3]Br_2$ wie die Cl-Verb. [S. 684]. Werner. — 1. Schm. von 6 T. $PbBr_2$ mit 9 T. $Pb_3(AsO_4)_2$ und viel überschüssigem NaBr; Auswaschen. A. Ditte (*Compt. rend.* **96**, (1883) 846; *Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 523). — 2. Aus $PbHAsO_4$ und 3.5 %ig. KBr-Lsg. bei fünfstündigem Kochen. C. C. McDonnell u. C. M. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **42**, (1916) 140, Fußnote). — Gelblichweißes kristallinisches Pulver aus durchsichtigen hexagonalen Prismen und Blättern, oft farnkrautartig vereinigt. Ditte. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 12.29 % $PbBr_2$, 87.71 $Pb_3(AsO_4)_2$ (ber. 12.81, 87.19). Ditte. Gef. 5.79 % Br, 21.92 As_2O_5 (ber. 5.22, 22.51). McDonnell u. Smith.

D. *Jodverbindungen.* a) *Arsen(3)-bleijodid.* $AsPb_3J_9,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) gegen 45°. P.] Bildungswärme + 27.1 WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) + 12.5 WE. A. Mosnier (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 421).

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Aus der gesättigten Lsg. von PbJ_2 in der sd. gesättigten von AsJ_3 in rauchender HJ. Bildungswärme + 3.6 WE. — Feine Nadeln. Lösungswärme — 8.2 WE. — W. A. und Ae. zers. Mosnier.

		Mosnier.	
As	3.64	3.55	3.58
Pb	30.21	30.10	30.15
J	55.62	55.5	55.54
H_2O	10.51	10.56	10.57
$AsPb_3J_9,12H_2O$	99.98	99.71	99.84

b) *Bleijodidarsenat.* $PbJ_2,3Pb_3(AsO_4)_2$. *Jodbleiarsenwagnerit.* — 1. Man schm. unter Luftabschluß möglichst kurze Zeit 1 T. PbJ_2 und 3 T. $Pb_3(AsO_4)_2$ mit NaJ im großen Ueberschuß und wäscht. Ditte (532). — 2. Wie die Br-Verb. Die Rk. war in der Vers.-Zeit augenscheinlich nicht beendigt. McDonnell u. Smith. — Gelbe sehr kleine Kristalle von undeutlicher Form. Ll. in h. verd. HNO_3. Ditte. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 34.29 % PbJ_2, 65.71 $Pb_3(AsO_4)_2$ (ber. 33.88, 66.12). Ditte. Gef. 23.57 % As_2O_5 (ber. 21.84). McDonnell u. Smith.

IV. Blei und Arsen mit Phosphor, Kohlenstoff, Metallen. A. *Mit Phosphor.* a) *Bleifluoridphosphatarsenat.* $PbFl_2,3Pb_3[(P,As)O_4]_2$. — Mischkristalle aus den Schmelzen der Bestandteile. M. Amadori (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 38).

b) *Bleichloridphosphatarsenat.* $PbCl_2,3Pb_3[(P,As)O_4]_2$. b[1]) *Kampylit.* — In vielen *Mimetesiten* [S. 686] ist ein Teil des P durch As vertreten. Sie gehen auch als *Kampylite*. — Isomorphe Mischungen von Pyromorphit und Mimetit scheinen sich nur schwierig zu bilden. Es besteht die Neigung, daß der letztere nach außen, der erstere nach innen geht. JANNETTAZ u. MICHEL (202). — Grüner Kampylit von Roure und Rosiers (Pontgibaud) entstand durch Einw. von Apatitlsg. in CO_2-W. auf Bleiglanz und arsenhaltigen Pyrit. F. GONNARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 77). Sonst bildet Kampylit pomeranzengelbe hexagonale, faßähnlich bauchige, wulstartig angeordnete Säulen. D. 6.8 bis 6.9. BREITHAUPT. D. 7.218. RAMMELSBERG.

	WÖHLER.		JANNETTAZ u. MICHEL.			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$PbCl_2$	10.09	9.6	9.20	11.17	9.05	9.85
PbO	72.99	73.02	71.00	70.32	70.03	75.12
P_2O_5	14.07	14.56	13.92	15.56	11.31	5.20
As_2O_5	2.32	2.72	3.54	2.44	8.98	9.28
	99.47	99.90	99.41	99.39	99.37	99.45

Aus — 1. Zschopau. — 2. Marienberg. — 3. u. 4. Zschopau. Summe bei 3. einschließlich 1.75 FeO. — 5. Roughten Hill. — 6. Cornwall. — Aus Caldbeckfell (Cumberland), D. 7.218, mit 76.97 % PbO (einschließlich 0.5 CaO), 2.41 Cl, 3.34 P_2O_5, 18.47 As_2O_5, Summe 101.19. RAMMELSBERG (*Pogg.* **91**, (1854) 316). — Aus dem Preobraschenskischen Bergwerk (Sibirien), gelb, durch Pyrolusit außen schwarz, D. 6.653, mit 76.14 PbO, 2.38 Cl, 2.44 P_2O_5, 19.58 As_2O_5, Summe 100.54. STRUVE (*Verh. russ. miner. Ges.* **1857**). Ein violett-rosenroter Mimetesit aus Långban, D. 5.85, ist mit 21.45 % $CaCO_3$ verunreinigt (gef. von K. IWAYA 52.02 PbO, 1.88 Cl, 0.64 P_2O_5, 15.46 As_2O_5 usw., entsprechend 7.36 $PbCl_2$, 3.65 $Pb_3(PO_4)_2$), 57.88 $Pb_3(AsO_4)_2$. W. LINDGREN (*Geol. Fören.* **5**, (1880) 262; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 511).

b[2]) *Künstlich.* — Man ersetzt bei der Darst. des $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$ [S. 423] wechselnde Mengen des $Pb_3(PO_4)_2$ durch $Pb_3(AsO_4)_2$. MICHEL (134); AMADORI.

	MICHEL.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$PbCl_2$	10.03	8.98	10.07	9.79	10.31	10.12	9.71
$Pb_3(PO_4)_2$	4.97	10.06	20.02	44.87	59.24	68.98	79.67
$Pb_3(AsO_4)_2$	84.73	79.85	69.78	46.05	29.37	19.43	10.21
$PbCl_2,3Pb_3[(P,As)O_4]_2$	99.73	98.89	99.87	100.71	98.92	98.53	99.59

1. Wie Mimetesit von Cornwall; durchsichtige Kristalle, D. 6.93. — 2. Milchigweiße Kristalle, D. 6.97; in der Zus. sehr ähnlich der gelben Abart von Johanngeorgenstadt. — 3. Durchsichtig wie beste Quarzkristalle; 1 cm lang, 1 mm dick; mit guten Flächen; D. 6.93; Zus. wie Kampylit. — 5. Zus. [MICHEL addiert 99.51] etwa die der Kristalle von Roughten Gill, Cumberland. — 6. u. 7. Noch nicht in der Natur gef. MICHEL (135).

B. *Mit Kohlenstoff. Dimethyläthylphenylarsoniumbleijodid.* $C_{10}H_{16}AsPbJ_3$. — Aus PbJ_2 und $(CH_3)_2.C_2H_5.C_6H_5.As.J$ in wss. Aceton. — Hellgelbe Prismen. Schmp. 203°. — Gef. 25.5 % Pb (ber. 25.9). G. J. BURROWS u. E. E. TURNER (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1450).

C. *Mit Kalium.* a) *Bleiarsenkalium.* — Man glüht im gut verschlossenen Tiegel 2 T. Pb mit 1 T. As_2O_3 und 2 T. Weinstein. — W. verändert fast nicht, entw. aber in Ggw. von Hg, das das bedeckende Pb fortnimmt, in einigen Wochen viel AsH_3. SERULLAS (*J. Phys.* **93**, (1821) 137).

b) *Kaliumbleiarsenat.* $KPbAsO_4$. — Man sättigt ein bei Dunkelrotglut geschm. Gemenge von KCl und über 25 % K_3AsO_4 oder über 60 % $K_4As_2O_7$ mit PbO. Bei weniger Arsenat entstehen gechlorte Prodd. — Farblose durchsichtige kleine Prismen. Wirkt auf das polarisierte Licht. C. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 25).

		Lefèvre.	
K_2O	12.21	12.48	11.85
PbO	57.92	58.12	57.81
As_2O_5	29.87	29.48	29.66
$K_2O,2PbO,As_2O_5$	100.00	100.08	99.32

D. *Mit Natrium. Natriumbleiarsenate.* a) $NaPbAsO_4$. *Orthoarsenat.* — Wie die K-Verb. — Farblose durchsichtige Dendrite mit Wrkg. auf das polarisierte Licht. Lefèvre (26).

		Lefèvre.	
Na_2O	8.41		
PbO	60.43	60.84	60.66
As_2O_5	31.16	31.54	31.22
$Na_2O,2PbO,As_2O_5$	100.00		

b) $Na_4Pb_4(As_2O_7)_3$. *Pyroarsenat.* — Aus der Lsg. von 15% PbO in bei niedriger Temp. geschm. $NaAsO_3$. — Farblose durchsichtige Blättchen. Wirkt nicht auf das polarisierte Licht. K. W. verändert oberflächlich etwas, macht undurchsichtig. Lefèvre (26).

		Lefèvre.	
Na_2O	7.27		
PbO	52.28	52.39	52.46
As_2O_5	40.45	40.22	40.61
$2Na_2O,4PbO,3As_2O_5$	100.00		

E. *Mit Calcium.* a) *Calciumbleichloridphosphatarsenat.* $PbCl_2,3(Ca,Pb)_3(P,AsO_4)_2$. *Hedyphan.* — So nennt Breithaupt Mimetesit [S. 686], in dem etwas As durch P, ziemlich viel Pb durch Ca vertreten ist. Weiße trübe derbe M.M. von fettartigem Diamantglanz, unvollkommen spaltbar nach einer hexagonalen Pyramide. Bruch muschlig. D. 5.4 bis 5.5. Härte 3.5 bis 4. Bei Villevieille in der Umgegend von Pontgibaud (Dept. Puy-de-Dôme) auf Quarz in schwärzlichen, lebhaft glänzenden Warzen von D. 6.6 und muschligem Bruch, F. Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 45); in gräulichen Trauben, D. 6.65. A. Damour (*Bull. soc. franc. minér.* 6, (1883) 84).

	Damour.		Domeyko.	Michaelson.	Kersten.
$PbCl_2$	10.06	Cl	2.41	3.06	2.66
CaO	3.46		8.31	10.50	14.09
PbO	63.25		68.46	57.45	51.03
P_2O_5	3.44		5.36	3.19	
As_2O_5	19.65		12.06	28.51	22.78
	99.86		99.50	102.71	

Aus Villevieille, 2.57% Cl. Damour. — Aus der Mina grande bei Arqueros, Chile; gelb, erdig. Summe mit 0.96 CuO, 1.94 V_2O_5. Domeyko (*Ann. Min.* [4] 14, (1848) 145). — Michaelson bei Rammelsberg (*Handb.*, 337). — Aus Långbanshyttan; derb, grau; D. 5.49. Kersten (*Schw.* 62, (1831) 1).

b) *Baryumcalciumbleichloridarsenat.* b¹) *Hedyphan.* — Gelblichweißer, von Långban (Schweden), D. 5.82, hat 8.03 (8.27)% BaO, 8.99 (7.85) CaO, 49.44 (41.01) PbO, 10 (9.17) Pb, 3.05 (3.14) Cl, 28.18 (29.01) As_2O_5; zusammen mit etwas K, Na, Mg, Fe, P_2O_5 und CO_2 Summe 100.27 (99.57). G. Lindström (*Geol. Fören.* 4, (1878) 266; *Z. Kryst.* 4, (1880) 526; *Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 44).

b²) *Pleonektit.* — Name von πλεονεκτέω = mehr haben. — Grauweiß, mit metallartigem Fettglanz, derb. Härte 4. Aehnelt sehr b¹). Spratzt auf Kohle sehr heftig, schm. aber auch in starker Hitze nicht. — Enthält Pb, Cl, As, Sb; sowie etwas CaO, MgO, MnO, H_2O. L. J. Igelström (*Geol. Fören.* 11, (1889) 209). — Die Trennung von b¹) erscheint unberechtigt. H. Bäckström (*Z. Kryst.* 19, (1891) 108).

F. *Mit Chrom. Bleichloridchromatarsenat.* — Manche Abarten des *Mimetesits*, wie *Kampylit*, enthalten etwas $PbCrO_4$. — Zusatz von 0.03% $PbCrO_4$ zu $PbCl_2,3Pb_3(AsO_4)_2$ macht die Kristalle gelb, 0.5% orangegelb. Grasgrün wird die Farbe nur ausnahmsweise, zweifelsohne bei Reduktion des CrO_3. Michel (136).

G. *Mit Wolfram. Bleiarsenwolframate.* a) $[Pb_5(AsW_8O_{29})_2]$. — Weißer unl. Nd. F. Kehrmann (*Ann.* 245, (1888) 55).

b) $[Pb_3(AsW_8O_{28})_2]$. — Aehnlich dem Phosphorwolframat [S. 645]. Kehrmann (54).

c) $18WO_3,As_2O_5,3H_2O$, aq. gibt mit $Pb(NO_3)_2$ keinen Nd. Das ll. Salz zers. sich nicht. F. Kehrmann (mit E. Böhm) (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 425).

H. *Mit Molybdän.* — $18MoO_3,As_2O_5,3H_2O$, aq. gibt mit $Pb(NO_3)_2$ keinen Nd. Die Lsg. zers. sich bald unter Ausscheidung eines weißen Pulvers. Kehrmann (mit Böhm).

J. *Mit Vanadium.* a) *Bleifluoridvanadatarsenate.* $PbFl_2,3Pb_3[(V,As)O_4]_2$. — Mischkristalle aus den Schmelzen der Bestandteile. M. Amadori (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

b) *Bleichloridvanadatarsenate.* $PbCl_2,3Pb_3[(V,As)O_4]_2$. b[1]) *Allgemeines.* — Mischkristalle wie nach a). Amadori. — *Mimetesit* [S. 686] und *Hedyphan* [S. 689] enthalten zuweilen V_2O_5.

b[2]) $Pb_{10}Cl_2(VO_4)_3(AsO_4)_3$. — Also gleiche Mol. Vanadinit und Mimetit. — Natürlich als *Endlichit* aus Lake Valley, Anna Co., New Mexico. — Wahrscheinlich schon von B. Silliman (*Eng. Min. J.* 34, (1882) 199, 212) auf der Torrence-Grube, Socorro, N. M., beobachtet, aber für Vanadinit gehalten. — Gelblichweiße oder schwach strohgelbe stark glänzende hexagonale Prismen mit Pyramide und Endfläche, mitunter treppenförmig aufgebaut. Genth (u. vom Rath). Brechungsindizes $\omega = 2.341$ (C), 2.358 (D); $\varepsilon = 2.292$, 2.311. H. L. Bowman (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *Z. Kryst.* 41, (1906) 419). Wird beim Eindampfen mit HNO_3 auf dem Objektträger hellrot. (Unterschied von Vanadinit [S. 661].) A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 44). CCl_4 wirkt wie auf Vanadinit [S. 661]. Jannasch u. Harwood. — Gef von Genth (nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 ber.) 79.15 % PbO, 2.18 Cl, 7.94 V_2O_5, 10.73 As_2O_5 (ber. 7.11 Pb, 2.44 Cl, 68.99 PbO, 9.60 V_2O_5, 11.86 As_2O_5). Genth (*Proc. Am. Phil. Soc.* 1885); F. A. Genth u. G. vom Rath (*Z. Kryst.* 10, (1885) 462).

Weniger As_2O_5 enthaltende Mineralien s. unter Vanadinit [S. 661].

K. *Mit Mangan.* $MnPb_3H(AsO_3)_3$. — *Trigonit.* — Blaß schwefelgelb bis braun. Durchscheinend bis durchsichtig. Monoklin-domatisch; $a:b:c = 1.0739:1:1.6590$; $\beta = 91^\circ 31'$. Die Kristalle ähneln gewöhnlich dreiseitigen Prismen. Spaltbarkeit sehr ausgeprägt parallel e {010}, weniger nach p {101}. D. 8.28. Härte 2 bis 3. — Schm. leicht zu einer dunkelroten Fl., die W. abgibt. Ll. in verd. HNO_3. — Gef. von R. Mauzelius 6.79 % MnO, 63.40 PbO, 28.83 As_2O_3, 0.81 H_2O, Summe mit verschiedenen kleinern Beimengungen 100.45. G. Flink (*Geol. Fören.* 42, (1920) 436; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 301).

Blei und Antimon.

A. *Antimonblei.* — *Hartblei.* — *Lettern- und Lagermetall.* — Im *Hüttenbetriebe* wurde eine Legierung von der Zus. $Pb_{18}Sb$ [s. unter c) und d)] beobachtet. Kersten. Pb-Sb ist in isomorpher Mischung mit PbS, Cu_2S, Cu_6Sb und NiSb in Stufen aus einem Bleiofen, die aus stenglig bis federförmig verwachsenen Oktaedern bestehen, anzunehmen. A. Brand (*Z. Kryst.* 17, (1890) 266).

a) *Bildung* und *Darstellung.* — 1. Pb und Sb legieren sich fest schon bei 265°. [Näheres unter b), S. 692.] W. Spring (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74). Im allgemeinen schm. man sie zusammen [alte Angabe]; unter Einleiten von Gas in den Tiegel, A. Matthiessen (*Pogg.* 110, (1860) 22); im H-, W. Gontermann (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 420), oder im N-Strom, Gontermann (423), R. Durrer (*Physikal. Z.* 19, (1918) 86); in einer an

Leuchtgas reichen Atm. oder unter einer Holzkohlendecke. H. GAUTIER (*Bull. soc. d'encour.* [5] 1, (1896) 1306). Man trägt zerkleinertes Sb (14 bis 25%) in Pb bei Kirschrotglut unter Rühren ein und verhindert Oxydation durch Aufstreuen von Holzkohlenpulver oder Einbringen von Talg. FR. DE JUSSIEU (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 138). Man trägt in einem Graphittiegel in geschm. KCN Blei ein, tropft, wenn dieses geschm. und rotglühend ist, Sb zu, schüttelt heftig, läßt langsam an der Luft abkühlen und wäscht mit fließendem Wasser. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, (1897) 201). — 2. Elektrol. aus dem alkal. Bleibad [S. 132], in dem ein Teil des $Pb(C_2H_2O_2)_2$ durch $SbCl_3$ ersetzt ist. Q. MARINO u. C. BOWEN (*Engl. P.* 130302, 29. 4. 1918). [Elektrol. auch bei W. G. KNOX (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 264).] — 3. Schm. von 5 T. Pb oder 2 T. PbO mit 1 T. Sb_2S_3. (*Polyt. Notizbl.* 1873, Nr. 16; *Dingl.* 210, (1873) 235). — Man kühlt sehr schnell ab und schm. mehrmals um. MATTHIESSEN. — Beim Erstarren der Schmelzen treten *Seigerungen* auf; das Sb schwimmt nach oben, weil es leichter ist als das Eutektikum. STEAD (203). [S. a. unter c).] Ueber Umschm. von Letternmetall s. I. HALL (*D. R.-P.* 334806, 21. 5. 1914; *Chem. Ztg.* 46, (1922) II, 140). Gießen unter Druck: CH. PACK (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 410).

b) *Das System.* — Die Unters. wird durch die starke Seigerung erschwert. — Einzelheiten über die den folgenden Angaben zugrunde liegenden Eigenschaften unter c). — Pb und Sb mischen sich fl. in allen Verhältnissen; fest entstehen weder Mischkristalle noch Verbb. Demgemäß besteht die Kurve der Erstarrungspunkte aus zwei steilen Aesten, die sich im Eutektikum mit 13% Sb (228°) treffen, ROLAND-GOSSELIN bei GAUTIER (1307); mit 13% Sb (245°), R. LOEBE (*Metall.* 8, (1911) 8); mit 15% Sb (247.4°), GONTERMANN (420); mit 12.7% Sb (247°). STEAD (203). Das Eutektikum mit 87% Pb schm. [wie bekannt] bei 246°, M. WAEHLERT (*Met.* 1920, 231); bei 248° bis 249°. L. J. GUREVICH u. J. S. HROMATKO (*Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 62). Schm. man Pb ein, legt nach dem Erstarren ein Stückchen Sb darauf und schm. wieder durch Erhitzen von oben, so erfolgt Diffusion der fl. Metalle in einander und man erhält ein undeutliches Eutektikum. Besser wird das ternäre Pb-Sn-Sb. LE GRIS (*Rev. Mét.* 8, (1911) 614, 620, 622). Die in allen Verhältnissen entstehenden einheitlichen Schmelzen entmischen sich auch bei längerm Stehen nicht. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25); C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). Die Konz. der gesättigten Mischkristalle ist durch thermische Analyse nicht zu bestimmen. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 454). — Dem Erstarrungsdiagramm entspricht vollständig die Mikrostruktur [s. a. W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 201)]. A. SSAPOSHNIKOW u. J. KANIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 901; *C.-B.* 1908, I, 111). Dünnschliffe mit 0 bis 13% Sb zeigen große farnkrautähnliche Kristallite von Pb in einem Eutektikum, solche mit 13 bis 100 Sb harte Sb-Kristalle in dem durch schwache HNO_3 zerlegbaren Eutektikum. G. CHARPY (*Bull. soc. d'encour.* [5] 2, (1897) 394). In Uebereinstimmung mit ältern Angaben [vgl. a. H. O. HOFMAN (*Metall. of Lead*, 26)] zeigen die Legierungen bis 10% Sb in einer eutektischen Grundmasse überschüssiges Pb, die Sb-reichern (bis 25% Sb) wachsende Mengen von freiem Sb (bei 12.6% Spuren). GUREVICH u. HROMATKO (63). Das mikrographisch (Aetzen mit 0.5 ccmm HNO_3, D. 1.42, in 99.5 ccm W.) und thermisch nachweisbare sowie synthetisch darstellbare Eutektikum mit 12.7% Sb zeigt in einer gleichförmigen Grundmasse Kerne, von denen radial Blättchen (hexagonal) ausstrahlen, die sich mit denen von anderen Kernen schneiden. STEAD (507). Das Eutektikum entspricht der Verb. Pb_4Sb (ber. 12.66% Sb), STEAD (203), wie die Zus. der meisten Eutektika sich durch einfache Formeln ausdrücken läßt. A. GORBOW (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1241; *C.-B.* 1910, I, 712). Als Verb. Pb_4Sb ist das Eutektikum vielleicht beim Schmp. vorhanden, spaltet sich aber beim Erstarren in seine Elemente. Dafür spricht, daß es in hexagonalen Formen zu krist. strebt, während die Bestandteile beim Erstarren getrennt Oktaederskelette geben. STEAD (507). —

Auch die Viskositätskurve bei 292° hat beim Eutektikum (13% Sb) ein scharfes Minimum, zu dessen beiden Seiten sie äußerst steil ansteigt. M. Plüss (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 35). Aehnlich hat die Härte bei 13% Sb einen verhältnismäßigen Höchstwert. Ssaposhnikow u. Kaniewski.

Auf das Fehlen einer Verb. deutet die große Annäherung der ber. Werte der spez. Vol. an die gef. E. Maey (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 295). — Die Kurve der spezifischen Magnetisierungskoeffizienten weist auf eine Verb. mit 85 bis 86% Sb durch einen Knickpunkt hin. P. Leroux (*Compt. rend.* 156, (1913) 1765). — Die el. Leitfähigkeit [s. unter c)] ergibt Lsgg. des einen Metalls im andern, A. Matthiessen (*Pogg.* 110, (1860) 195); bei 50 At.-% Sb vielleicht eine Verb. W. Guertler (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 415). Diese Verb. PbSb besteht aber nicht. Die Abweichungen der Kurve vom geradlinigen Verlauf sind auf die ungewöhnlich starke Seigerung zurückzuführen. Gontermann (425). Ein Höchstwert der Teilhaltezeiten bei etwa 40% Sb entspricht nicht einer Rk. zwischen Sb und Pb in festem Zustande und keiner Verb. zwischen einem bleireichen Mischkristall und Sb. Gontermann. Die von Gontermann dicht unter der Eutektikalen bei 244.8° gef. zweite Wärmewrkg. erfordert die Annahme einer besondern Zwischenkristallart. W. Guertler (*Metallographie*, Berlin 1909, I, 795). Diese besteht nicht, Gontermann (424), Loebe, zumal die Abnormität nur in Schmelzen mit primärer Ausscheidung von Sb auftritt. Vielleicht ist die Ursache des Temp.-Unterschiedes die, daß Sb anfangs an großen, später an kleinen Sb-Kristallen und infolgedessen im ersten Falle bei höherer Temp. als im zweiten krist. Gontermann.

Die Metalle diffundieren schon unter dem Schmp. in einander. Drückt man einen Zylinder aus Sb auf einen aus Pb mit frisch hergestellten fettfreien vollständig ebenen Flächen, so entsteht in 8 Stdn. bei 265° eine Legierung, die mehr in das Pb als in das Sb fortfließt. Spring (74, 75). — Nach dem thermoel. Verhalten der Legierungen gegen Ni und Cu löst Sb geringe Mengen Pb, Pb aber kein Sb. E. Rudolfi (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 85). Noch 0.2% Pb enthalten die weißen kubischen Sb-Kristalle, D. 6.5, die zurück bleiben, wenn man die in einer flachen Eisenform abgekühlte Legierung mit 30% Sb mehrere Tage mit 10%ig. HNO_3 stehen läßt, den dunkeln Schlamm abbürstet, ihn durch W. von den schweren Kristallkörnern fortschwemmt, diese reibt und mit verd. HNO_3 kocht. Auch die weißen Kristalle in der 80- und 90%ig. Legierung sind wohl kein reines Sb, weil u. Mk. die Fläche des dunkeln Eutektikums verhältnismäßig klein ist. Stead (203). — Nach den Potentialen gegen Pb in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. vermag festes Sb bis zu 12 At.-% Pb zu lösen, N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* 1908, I, 108) [s. die Kurve Fig. 18 bei N. Puschin (*Rev. Mét.* 4, (1907) 933)], während vielleicht Sb in Pb in geringem Maße l. ist. Peters. Die gleichmäßige Aenderung der EMK. von Pb-Sb gegen Sb deutet darauf hin, daß sämtliche Legierungen Lsgg. des einen Metalls in dem andern sind. H. P. Laurie (*Chem. Soc.; Chem. N.* 69, (1894) 310). [S. a. H. Le Chatelier (*Bull. soc. d'encour.* [4] 10, (1895) 195).] — Weil die spez. Wärme eine lineare Funktion der Konz. ist, sind Pb und Sb [in festem Zustande] nicht mischbar. Durrer. Eine sehr geringe Mischbarkeit ist wohl vorhanden. Loebe.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Struktur.* — Kristallinisch; die Legierungen aus nahezu gleichen At. krist. in ziemlich großen Schuppen, die andern in sehr feinen Kristallen, Riche (*Compt. rend.* 55, (1862) 143); die Pb_2Sb entsprechende Legierung ist blättrig. Fournet. Ein verunreinigtes [s. unter d)] Hartblei mit etwa 7% Sb von der Ofensohle der Muldenhütte bildet breite dünne sechsseitige Säulen, D. 9.21, Härte 3. Kersten (*Pogg.* 55, (1842) 118). Die Oberfläche kleiner Stücke mit 10% Sb zeigt nebeneinander die Oktaederskelette des Pb und die Sphärolithe des Eutektikums. Bei 6% Sb

sinkt das Eutektikum unter die zuerst erstarrenden Bleikristalle. STEAD (507). Das mkr. Gefüge von Hartblei mit 10 bis 40% Sb, das nach STOLBA [S. 56] krist. ist, oder dessen Schliffe mit HCl geätzt sind, zeigt Oktaeder, die 1.7mal härter als Pb und nach Würfelflächen sehr vollkommen spaltbar sind, in einer weichen feinkörnigen Grundmasse. Die Oktaeder bilden häufig die Enden von rechtwinkligen Dendriten. Diese und durcheinander gewirrte Nadeln, die hin und wieder zu sechsstrahligen Sternen verwachsen sind, können als Subindividuen größerer Oktaederflächen auftreten. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* 1894, 59). Die Mikrostruktur der mit 0.5 ccm HNO_3, D. 1.42, in 99.5 ccm W. geätzten Schliffe ist bis 12.7% Sb fast amorph. Mit zunehmendem Sb-Gehalt erscheint oben eine schon mit bloßem Auge sichtbare härtere silberweiße M., deren Menge zunimmt, bis sie bei 50% Sb allein vorhanden ist. Sie besteht aus fast reinen kubischen Sb-Kristallen in dem dunkeln Eutektikum. Die erstern nehmen von 50% Sb ab an Menge zu, bis sie bei 95% Sb praktisch allein vorhanden sind. Eine kleine Menge Eutektikum bleibt sehr deutlich als Umhüllung der Sb-Vierecke sichtbar. STEAD (202). [S. a. STEAD sowie CHARPY unter b), S. 691.] Trotzdem das Eutektikum abwechselnde Blätter eines harten und eines weichen Bestandteils zeigt, tritt beim Aetzen keine perlenartige Struktur auf. STEAD (509). Löst man Legierungen mit 14 bis 25% Sb in geschm. Pb (gleichmäßige Mischung) und kühlt schnell ab, so bilden sich mkr. hexagonale Kristalle in einer schwammigen M. Dabei tritt Seigerung ein. Diese läßt sich vermeiden, wenn die Ofenhitze verringert und die Schmelze gerührt wird, bis sich in der Lsg., die sich vorher wie eine übersättigte verhielt, ein Kristall gebildet hat. Oder man führt diesen in abgekühltem Zustand ein. Er bildet dann für die weitere Kristallisation den Kern. JUSSIEU. Die Oberfläche des sehr langsam erkalteten glänzenden Eutektikums (12.7% Sb) sieht wie bereift aus und zeigt u. Mk. hexagonale Kristalle. STEAD (203). Hartbleiblöcke haben eine obere silberglänzende fein kristallinische spröde Schicht (im wesentlichen Sb) und eine untere weiche amorphe (mit 11.5% Sb, also das Eutektikum). Zwischen beide schiebt sich ein dunkelgraues amorphes Band von strahligem Bruch, das oft Hohlräume enthält. H. NISSENSON u. PH. SIEDLER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 62, (1903) 421). Auffindung von Fehlern durch X-Strahlen: O. BERTOYA, sowie C. C. BISSETT (*Metal Ind., Lond.*, 17, (1920) 141, sowie 182). Bei sehr langsamem Erstarren einer Legierung mit 15 bis 40% Sb bilden sich die Sb-Kristalle nicht in der M. (aus der sie nach oben steigen), sondern an der Oberfläche, wachsen langsam nach unten, verzweigen sich, verwachsen mehr oder weniger und senden ihre Enden in das Futektikum. STEAD (508).

Dichte. — Die Legierungen nehmen einen größern Raum ein als ihre Bestandteile, MATTHIESSEN (24); einen kleinern mit einer höchsten Zusammenziehung bei Pb_5Sb. RICHE. [Hier und im folgenden bezeichnen die Formeln keine Verbb.] D. nach CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, (1859) 354):

Pb_5Sb	10.556	Pb_2Sb	9.773	$PbSb_3$	7.830
Pb_4Sb	10.387	$PbSb$	8.953	$PbSb_4$	7.525
Pb_3Sb	10.136	$PbSb_2$	8.330	$PbSb_5$	7.432

D.[18] nach RICHE (D. des Sb 6.641, des Pb 11.364):

Pb_7Sb	10.802	Pb_5Sb	10.615	Pb_3Sb	10.211	$PbSb$	8.999
$Pb_{13}Sb_2$	10.764	Pb_9Sb_2	10.541	Pb_5Sb_2	10.040	$PbSb_2$	8.233
Pb_6Sb	10.722	Pb_4Sb	10.455	Pb_2Sb	9.817	$PbSb_4$	7.622
$Pb_{11}Sb_2$	10.673	Pb_7Sb_2	10.344	Pb_3Sb_2	9.502	$PbSb_6$	7.361
				$PbSb_8$	7.214		

$D._0$ nach MATTHIESSEN (28) ($D.^{13.5}_0$ des Pb 11.376, $D.^{14.3}_0$ des Sb 6.713):

Zus.	t°	$D.^t_0$ gef.	$D.^t_0$ ber.
$Pb_{25}Sb$	20.5°	11.194	11.196
$Pb_{10}Sb$	19.9°	10.930	10.952
Pb_5Sb	19.3°	10.586	10.599
Pb_3Sb	15.4°	10.144	10.211
Pb_2Sb	14.3°	9.811	9.822
PbSb	11.7°	8.989	9.045
$PbSb_2$	13.7°	8.201	8.268

Die D. nimmt nach G. FAUNCE (*J. Anal. Chem.* 1, 121; *Z. anal. Chem.* 36, (1897) 344) durch je 1% Sb um 0.07 ab, bis 25% Sb, dann weniger. Im einzelnen $D.^{15}$:

% Sb	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$D.^{15}$	11.369	11.293	11.217	11.143	11.070	10.996	10.922	10.850	10.778

% Sb	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$D.^{15}$	10.706	10.634	10.565	10.495	10.425	10.358	10.291	10.225	10.161

% Sb	18	19	20	21	22	23	24	25	30	40
$D.^{15}$	10.098	10.036	9.974	9.914	9.855	9.795	9.737	9.679	9.39	8.86

% Sb	50	60	70	80	90	100
$D.^{15}$	8.38	7.96	7.59	7.27	6.97	6.696

Die D.D. gestatten die schnelle angenäherte Best. des Sb-Gehalts. Geringe Mengen Cu beeinflussen das Ergebnis unwesentlich. FAUNCE. [S. a. die Literatur auf S. 175.] — D. der eutektischen Legierung 10.48 (ber. 10.77), also das mehr als $1^1/_2$fache der des Sb. STEAD (203). — Das spez. Vol. einer p% Sb enthaltenden Legierung läßt sich ber. nach $v = 0.08791 + 0.0006106\,p$. Größte Abweichung $+0.00100$ für $p = 54.1$. MAEY.

Die *Härte* ist selbst bei 50% Sb niedriger als die des Zn, gewöhnlich 1.5 bis 2.2. BEHRENS (58). Die der überwiegend Pb enthaltenden Legierungen ist viel höher als die von Pb-Bi und fast gleich der von Pb-Cd und Pb-Ag. Glühen bei 230° ändert sie verschieden, je nach dem Sb-Gehalt. Die Härte des Sb steigt durch wenig Pb etwas, fällt von 4% Pb ab wieder und beträgt bei 40% nur noch die Hälfte der des Sb. Erhitzen auf 220° vermindert sie. Im einzelnen ist die Kegeldruckhärte der abgeschreckten (geglühten) Legierungen [Werte zwischen je der ersten und zweiten Zahl]:

Pb mit % Sb	0	0.5	1	2
Härte	5	7.6, 8.2 (6.8, 7.1)	9.8, 9.9 (9.5, 9.7)	10.7, 10.9 (15.1, 16.5)

Pb mit % Sb	4	8
Härte	13.6, 13.9 (14.0, 14.3)	16.8, 17.3 (15.8, 16.1)

Sb mit % Pb	0	2	4	8
Härte	75	78.5, 79.5 (77.0, 81.3)	79.5, 85.0 (77.9, 78.8)	74.0, 75.0 (70.0, 71.2)

Sb mit % Pb	20	40
Härte	63.0, 64.0 (61.2, 61.5)	43.5, 44.2 (38.8, 40.1)

P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 174, 178, 168, 169). Brinellhärte (kg/qmm) (Stahlkugel von 1 cm Dm., Belastung 100 kg) nach SSAPOSHNIKOW u. KANIEWSKI:

% Sb	0	2	4	6	8.3	10.4	12	13	14	17	20
Härte	4.31	6.36	8.00	10.60	12.05	13.25	15.90	17.70	15.90	13.25	15.90

% Sb	45	74.3	82.3	100
Härte	18.75	21.20	27.60	39.80

Die Härte (5 mm-Kugel, 42.5 kg) steigt von 5.8 bei 2.8 % Sb (Pb = 3) allmählich auf 7.3 bei 10 %. GUREVICH u. HROMATKO (63). Die Legierungen können durch plötzliche Abkühlung (Gießen in Metallformen) gehärtet werden. Die Härte nimmt von der Oberfläche nach der Mitte zu allmählich ab. JUSSIEU. Pb mit 13 % Sb Brinellhärte 16.4; Fließgrenze 4.10 kg/qmm. *Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G.* (*D. R.-P.* 307 672, 1. 11. 1917). Brinellhärte (1 cm-Kugel, 500 kg, 3/4 Min.) bei 10 % Sb 23. HALFSMANN (*Met. Erz* 17, (1920) 11). Für nicht stark beanspruchte, langsam laufende Lager benutzt man (namentlich in Amerika) Legierungen mit 10 bis 20 % Sb, M. WAEHLERT (*Met.* 1920, 231), mit 13 %, H. M. WARING, BUREAU OF STANDARDS, G. K. BURGESS u. R. W. WOODWARD (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 657, 660), HALFSMANN, mit etwa 20 % (auch 1 % Zn), in Deutschland mit 16 %. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 260, 307).

Die Legierung nach Pb_2Sb ist glänzend, spröde; die mit 50 % Sb spröde und blättrig; die aus 3 T. Pb und 1 T. Sb hart, aber dehnbar. [Alte Angaben.] Die Dehnbarkeit nimmt bei 5 % Sb weniger ab als Härte und Steifigkeit wachsen. Bei mehr als 25 % Sb werden die Legierungen bröcklig und erhalten körnigen Bruch mit glitzernden Blättchen, deren Größe mit dem Sb-Gehalt zunimmt. BEHRENS (58). Die Zugfestigkeit erreicht bei 10 % Sb einen Höchstwert (0.54 kg/qcm gegen 0.32 bei 2.6 % Sb), die Einschnürung und demnach auch die Dehnbarkeit bei 4.5 % Sb (34.5 bzw. 35.5 % gegen 21.6 bzw. 15 % bei 2.6 % Sb). Mit zunehmendem Sb-Gehalt sinken diese Werte, besonders stark die letztern, sodaß bei 24.7 % Sb Zugfestigkeit 0.43, Einschnürung 0.4 %, Dehnung 1.3 %. Einschnürung (Dehnung) sind bei 5 % Sb 27.3 (28.5), bei 8 % 22.1 (21.5), bei 10 % 13.6 (15.5), bei 14 % 9.3 (8.8). GUREVICH u. HROMATKO (63).

Spez. (At.-)*Wärme* bei 50 At.-% Sb 0.0388 (12.8), V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129; *Pogg.* 53, (1841) 88); in Abhängigkeit von der Konz. (K) 0.04965—0.000 1884 K. DURRER. — Schwindungskoeffizient des Eutektikums mit 13 % Sb bei 232° 0.55 %. F. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 769). — Im geschm. Zustande D. und Viskosität (η im Mittel in cm^{-1} g sek^{-1}) (nach der Durchflußmeth. im Kapillarapp.) bei 292° nach PLÜSS (36):

% P	92.38_5	89.98	87.03	84.60	83.05
D.	10.394	10.201	10.157	10.129	10.087
η	0.02654	0.02413	0.02354_5	0.02579	0.02768

Bei 13 bis 17 % steigt die Viskosität [über die sonstige Gestalt der Kurve s. a. unter b), S. 692] um 4 % ihres Mittelwertes. PLÜSS (35). — Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt durch geringe Mengen Sb um etwa 3.9 für 1 At.-%; im einzelnen gef. für 0.622 At.-% Sb 3.98, 1.623 % 3.92, 2.325 % 3.9, 4.70 % 3.74. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 908). Tempp. der beginnenden Erstarrung bei 1.3 At.-% Sb 315°, 3.44 % 300°, 27.95 % 253°, P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 769); nach ROLAND-GOSSELIN bei GAUTIER (1307):

% Sb	0	6.5	9.5	13	19	32	44	54.5	58.5	74.5	85	92	96	100
t°	326	272	255	228	270	350	418	465	485	550	578	600	612	632;

nach GONTERMANN (420):

% Pb	1	10	20	30	40	50	60	70	80	85	90	92	95	99
t°	633	608	585	552	520	491	439	373	303	258	252	272	291	323

Die Temp. der beginnenden Erstarrung liegt bei 87 bis 100 % Pb umso näher am Schmp. des Pb (325°), je bleireicher die Legierung ist. Ehe der Schmp. des Pb erreicht wird, tritt eine deutliche Verzögerung bei 247° (der eutektischen Temp., 141° unter dem Mittel der Schmpp. beider Metalle) auf. Denselben kritischen Punkt von sehr kurzer Dauer hat die Legierung mit 95 % Sb, die einen ersten kritischen Punkt bei etwa 615° zeigt. STEAD (203). Da kein fester Schmp. vorhanden ist, sondern nur eine Verzögerung in der Ab-

kühlungsgeschwindigkeit von der Temp. der vollkommenen Verflüssigung bis zu der der B. des Eutektikums, können die Bestt. des Schmp. nicht zur Berechnung der Zus. der Legierungen dienen. Der Schmp. des Pb (327.4°) sinkt durch 9.88% Sb auf 262°. GUREVICH u. HROMATKO (62). Die Legierungen mit 14 bis 25% Sb schm. bei etwa 355°. Sie geben bis zur Rotglut keine Dämpfe ab. Durch Erhitzen, namentlich durch mehrstündiges, werden sie reicher an Sb. JUSSIEU. Beim Weißglühen im Kohlentiegel verliert Pb_2Sb kein Sb, während PbSb wenig, $PbSb_2$ mehr und $PbSb_6$ sehr viel Sb abgibt. FOURNET.

Spez. *Magnetisierungs*-Koeffizienten nach LEROUX:

% Sb	40	50	60	70	80	85	90	100
$\gamma \times 10^6$	−0.01	−0.03	−0.07	−0.1	−0.2	−0.36	−0.32	−0.23

Elektrisches. — Die Thermo-EMK. gegen Ni und Cu fällt von 100 bis 90% Sb stark, dann langsam und allmählich ab. Im einzelnen ($\times 10^{-5}$):

	% Sb	0	5	13	30	50	70	90	100
gegen Ni	bei 100°	+206	204	223	242	262	288	308	645
	„ 150°	+332	322	348	360	423	447	490	1008
„ Cu	„ 100°	−33	−22.3	−17.6	+10	+31.5	+40.5	+75	+414
	„ 150°	−53	−37.6	−28	+20	+55	+75	+137	+650

RUDOLFI (84). Die Legierung aus 3 T. Pb und 1 Sb ist thermoel. etwas mehr positiv als 1:3 (nahe Sn). SEEBECK (*Pogg.* **6**, (1826) 148). 16:1 steht zwischen Zn und Fe, auf das 1:32 folgt, mit Wendepunkten [Verbb.?] in der Stellung zwischen 1:1 und 1:2, sowie 1:3 und 1:4. ROLLMANN (*Pogg.* **83**, (1851) 77). Unregelmäßigkeiten in der Stellung ergaben auch die Unterss. gegen Neusilber von E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 408; *Arch. phys. nat.* [2] **26**, (1866) 239), NACCARI u. BELLATI (*Elettricista* **1**, (1877) 329; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 102); gegen Blei. BATTELLI (*Mem. Torino* [2] **36**, (1884); *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 49). — El. Leitfähigkeit (hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100) nach MATTHIESSEN mit M. HOLZMANN (210) [umgerechnet in C.G.S. $\times 10^{-4}$ von GUERTLER, nach der Kurve dort]:

Vol.-% Sb	3.85	9.09	16.66	25.00	33.33	50.00	66.67	80.00
Zus. nach	$Pb_{25}Sb$	$Pb_{10}Sb$	Pb_5Sb	Pb_3Sb	Pb_2Sb	PbSb	$PbSb_2$	$PbSb_4$
t°	23.7	25.5	25.4	26.1	24.1	23.4	26.3	24.2
Leitf. nach M.	7.09	6.64	6.03	5.52	4.72	3.93	3.31	2.86
„ „ G.	4.7	4.4	4.1	3.7	3.2	2.4	2.1	1.9

Spez. Widerstand (W) und spez. Leitfähigkeit (L) der fl. Legierungen nach P. MÜLLER:

	Sb		Tempp.							
	At.-%	Gew.-%	Erstarr.-Punkt	400	500	600	700	800	900	1000
$W \times 10^4$	0	0	0.946	0.980	1.026	1.072	1.118	1.164	1.211	1.257
	3.44	2.03	0.930	0.976	1.022	1.068	1.1135	1.159	1.2050	1.2500
	27.95	18.39	0.969	1.026	1.065	1.103	1.141	1.181	1.223	1.263
$L \times 10^{-4}$	0	0	1.057	1.020	0.973	0.933	0.894	0.858	0.826	0.795
	3.44	2.03	1.075	1.025	0.978	0.936	0.897	0.862	0.829	0.800
	27.95	18.39	1.032	0.974	0.947	0.906	0.877	0.847	0.817	0.791

Temp.-Koeffizient für 0% At.-% Sb $a \times 10^3$ = 0.488, 3.44% 0.491, 27.95% 0.399. P. MÜLLER. — Potentiale gegen Pb in n. $Pb(NO_3)_2$ nach PUSCHIN:

At.-% Sb	6	8	15	20	25	35	45	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Millivolt	−0.6	−0.8	−0.7	−0.2	−0.6	−0.4	−0.5	+0.2	2.7	0.6	12.4	6.5	6.7	153	168	184

Die EMKK. gegen Sb ergeben nach A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 1035) eine mit dem Bleigehalt schnell ansteigende ununterbrochene Kurve,

und zwar I. Sb und Legierung in NaCl, II. bis IV. Sb in $SbCl_3$ und Legierung in II. NaCl, III. KNO_3, IV. $MgSO_4$:

	% Pb	0	4.74	9.209	13.03	17.03	100
Millivolt	I.		57	112	134	155	207
	II.	285	358	415	434	475	494
	III.	259	342	386	413	415	456
	IV.	254	290	342	386	435	451

d) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Die Zerstörung der Buchdrucklettern an der Luft erfolgt umso leichter, je mehr Pb sie enthalten, und beruht hauptsächlich auf dem Angriff des Pb durch die Luftfeuchtigkeit. Der sich bildende graue Anflug besteht hauptsächlich aus $Pb(OH)_2$ und darin eingeschlossenen Sb-Teilchen. S. ZINBERG (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 436). Die Oxydierbarkeit hängt nicht von der chem. Zus. ab, sondern von der Art des Gießens und von der Behandlung beim Reinigen und Aufbewahren. In dem Anflug ist basisches Bleicarbonat vorhanden. R. MEYER u. S. SCHUSTER (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 121). Dieses hat zweifellos sekundären Ursprung. ZINBERG. Bei der „weißen Oxydation" [über die schwarze s. unter Pb, Sn, Zn, Sb] der Lettern bildet sich nur ein Anflug von [basischem] Bleicarbonat. B. KOHLMANN (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 1560). Ein weißlicher, mitunter grauer, auch grauschwarzer Ueberzug, unter dem das Metall oberflächlich oder in größerer Tiefe rauh ist, wird durch niedrig organisierte Lebewesen hervorgerufen. MOSCHELES (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 1395). — Ein elektrol. Pb-Sb-Ueberzug schützt Fe weniger als Verzinken. W. G. KNOX (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 264). — Die Beständigkeit der Legierung als Anode bei der Elektroosmose wächst mit zunehmendem Gehalt an Sb (bis zu 10 bis 15%). Die PbO_2-Schicht, die bei reinem Pb weich und blättrig ist, wird hart und fest. GES. F. ELEKTRO-OSMOSE m. b. H. (*D. R.-P.* 251098, 7. 9. 1911). — HNO_3 ätzt sehr gewaltsam und gibt einen dunkeln Ueberzug von pulvrigem Sb; verd. erzeugt bei längerer Einw. eine Kruste aus Sb, Sb_2O_5 und basischen Bleisalzen, die mit Na_2S entfernt werden kann. BEHRENS (59). [Ueber Aetzen mit sehr verd. HNO_3 und Lösen mit 10%ig. s. unter b) und c) S. 691 und 693.] Vollständig l. in HNO_3 + Weinsäure. — Die mittlere Löslichkeit in konz. H_2SO_4 verhält sich bei 1 bis 10 T. Sb auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 0.81 : 1, bei 100° wie 2.75 : 1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). H_2SO_4 von 50° Bé. greift in der Kälte Legierungen mit 0.5 bis 3% Sb an (wie Pb), die mit 10% in 4 Wochen nicht. Bei 100° verliert letztere mehr an Gew. (94 bis 98 mg in 2 Wochen) als die an Sb ärmern und reichern Legierungen. Der Gewichtsverlust nimmt mit sinkendem Sb-Gehalt (von 10% an) ab. H. v. DER PLANITZ (*Dingl.* 215, (1875) 442). H_2SO_4 von 66° Bé. zers. die Legierungen bis 10% Sb in der Wärme langsam und stetig. Stärkere Einw. beginnt auf die mit 1% Sb bei 250°, 5% 180° bis 190°, 10% 190°. Die Zers. hört auf entsprechend bei 280°, 220° bis 225°, 230° bis 240°. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 210; *Dingl.* 216, (1875) 328). [Ueber die Wrkg. von H_2SO_4 und Nitrosylschwefelsäure s. a. S. 87, 88.] — Konz. HCl greift schneller als Pb an; entw. SbH_3 enthaltenden H umso stärker, je mehr Sb (0.5 bis 20%) die Legierung enthält, und durchsetzt diese mit $PbCl_2$. Platten aus den Legierungen scheiden an den schmalsten Flächen Prismen ab und erhalten Einschnitte, nach denen die bedeutend dicker gewordenen Platten in je zwei mürbe Platten zerfallen. H. v. D. PLANITZ (*Ber.* 7, (1874) 1664). HCl wirkt ungleich stärker als auf Pb; rauchende entw. bei gew. Temp. lebhaft Gas auf der Oberfläche des Schliffs. BEHRENS (59). — $Pb(NO_3)_2$ enthaltende Lsg. ergibt, wenn sich erhebliche Mengen basisches Bleinitrit gebildet haben, Sb im Schlamm. J. O. JOHNSTONE (*Am. P.* 1389511, 9. 8. 1920). — In H_2SO_4 haltiger $CuSO_4$-Lsg. und in $Na_2Cu(CN)_4$ lassen

sich die Legierungen durch Tauchen verkupfern, dann vermessingen und versilbern. Näheres bei CH. W. PROCTOR (*Metal Ind. N. Y.* **18**, 414; *C.-B.* **1920**, IV, 716).

Letternmetall enthält 83 T. Pb auf 17 T. Sb, HEEREN [D. 10.08 MOSER], ein besseres 77.9 Pb und 21.88 Sb, D. 9.54. MOSER (*Ber. Wien. Akad.* 2, (1849) 85). Die Legierung aus 80 % Pb und 20 Sb dient für Stege, während sonst meist noch Sn oder auch ein anderes Metall zugesetzt wird. KAISER (297); M. v. SCHWARZ (*Legierungen*, Stuttgart **1920**, 76). Stereotypmetall hat 10 oder 20 % Sb. KAISER (306). — *Käufliches Hartblei* enthält auch Sn, C. R. MCCABE (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 42); 0.16 % Fe und 0.23 Cu bei 93.55 Pb und 6.4 Sb. KARMARSCH bei W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 262). Solches vom Harz hat 86.34 Pb, 12.98 Sb, 0.68 Sn; von Přibram 81.195 Pb, 18.21 Sb, 0.009 Zn, 0.393 Sn, 0.019 Fe, 0.013 Ni, 0.019 Cu, 0.124 As. KAISER (267.) Im *Hüttenbetriebe* entstandenes [Eigenschaften unter c), S. 692] hatte 90.10 % Pb, 6.48 Sb, 1.42 Zn, 1.50 Fe, 0.24 Cu, Spur Ni, As, S, Summe 99.74 (ber. für $Pb_{16}Sb$ 93.55 Pb, 6.45 Sb). KERSTEN. — Für *Lager* [s. a. oben] und Stopfbüchsen dient 82.85 Pb und 16.53 Sb (nebst 0.15 Sn, 0.21 Fe, 0.22 Cu), KAISER (262); für ähnliche Zwecke *Magnolia*-Metall mit 16.45 Sb. KAISER (298). *Hintergieß*-Metall für Galvanos hat 6 % Sb. KAISER (267). [Ueber techn. verwendete Legierungen mit Sb und Sn (Cu u. a.) s. a. unter Pb und Sn.] Als *Ersatz* des Hartbleis sind neuerdings Legierungen von Pb mit Na, Ba, Ca, Mg, As oder Cd [s. diese] vorgeschlagen worden. [Vgl. *Met.* **1919**, 299; *C.-B.* **1920**, II, 289.] — *Mit Fe* innig durchsetztes Hartblei entsteht, wenn man Pb-Sb mit 2 % Sb auf die eutektische Temp. (etwa 250°) abkühlen läßt und in die teigige M. Fe-Feilspäne einarbeitet. K. FRIEDRICH (*Metall.* 7, (1910) 98).

B. *Blei, Antimon und Sauerstoff.* B.[1] *Bleiantimonit.* [?] — In Alkaliplumbitlsg. gibt Alkaliantimonit einen Nd. [S. 518]. STRENG.

B.[2] *Bleiantimonate.* a) *Von unbestimmter und wechselnder Zusammensetzung.* a[1]) *Natürlich.* — Hellgelbe dünne pulvrige Ueberzüge auf Linarit des Friedrich-Christian-Ganges bei Schapbach. F. SANDBERGER (*Unterss. über Erzgänge, 1. Heft*, Wiesbaden **1882**; *Z. Kryst.* 7, (1883) 414).

Bleiniere ist wohl ein Zers.-Prod. des Zinckenits [S. 706], um den sie in Pontgibaud (Dept. Puy-de-Dôme) eine braungelbe oder kastanienbraune, im Pulver gelbe, harzglänzende amorphe Hülle, D. 4.75, bildet, F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 50); des Jamesonits [S. 704], BROOKE bei HEDDLE (*Phil. Mag.* [4] 12, (1856) 126); ein Gemenge (mit 40 bis 62 % PbO), dessen Zus. zwischen $Pb_3(SbO_4)_2,3H_2O$ und $Pb(SbO_3)_2,4H_2O$ liegt. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, *2. Aufl.*, *2. Suppl.*, Leipzig **1895**, 184). — Weiße, graue, gelbe, grüne und braune Nieren oder Knollen. — Gef. in der aus Nertschinsk (Sibirien) [s. a. PFAFF (*Schw.* 27, (1819) 1)] 61.38 % PbO, 31.71 Sb_2O_5, 6.46 H_2O, Summe 99.55, HERMANN (*J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 179), entsprechend $Pb_3(SbO_4)_2,4H_2O$; in der weißen, D. 5.05, aus Lothwithiel (Cornwall) 46.86 PbO, 42.33 Sb_2O_5, 11.74 H_2O, Summe 100.93, DICK bei HEDDLE, entsprechend $3PbO,2Sb_2O_5,10H_2O$. [Andere Analysen bei RAMMELSBERG (*Handb.* 1875, II, 377).] Gelbe Bleiniere aus Litica am Fuße des Berges Javorik (Bosnien), D. 5.6, mit 50.12 PbO, 5.6 Fe_2O_3, 37.48 Sb_2O_5, 7.39 H_2O. M. TSCHERNE (*Verh. geol. Reichsanst.* **1891**, 211).

Andere Gemenge und Zers.-Prodd. sind: *Barcenit*, SANTOS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **16**, (1878) 306); *Corongit*, in Peru, mit größern Mengen Ag, A. RAIMONDI (*Minér. du Pérou*, *Paris* **1878**; *Z. Kryst.* 6, (1882) 629, 632); *Partzit*, mit Ag und Cu, ARENTS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 42, (1866) 262); *Arequipit*, mit SiO_2. RAIMONDI. — Ein Bleiantimonat aus der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama, bezeichnet L. FLETCHER (*Miner. Mag.* 8, (1889) 171; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 250) als *Bindheimit*.

a[2]) *Künstlich.* α) *Im Laboratorium.* — Aus Antimonblei durch h. HNO_3. — Aus $Pb(NO_3)_2$ durch Kaliumantimonat weißer käsiger Nd.; gibt beim Erhitzen W. ab, wird gelb, schm. nicht; wird auf Kohle vor dem Lötrohr unter schwachem Verpuffen zu Pb-Sb; unl. in W.; durch HNO_3 unvollständig zers. BERZELIUS. — Ein nach d, γ) dargestellter, aber sofort (nicht nach tagelangem Digerieren) an der Luft getrockneter Nd. enthielt 39.30 % PbO und 14.86 H_2O. BEILSTEIN u. VON BLAESE (106).

β) *Technisch.* — *Neapelgelb* (*Gialliolino.*) — Man schm. ein inniges Gemenge von 1 T. Brechweinstein, 2 T. $Pb(NO_3)_2$ und 4 T. NaCl 2 Stdn. im hessischen Tiegel bei Rotglut und zieht NaCl aus der erkalteten M. durch W. aus. — Pomeranzengelbes feines Pulver. Bei zu starkem Glühen bildet sich eine harte, sich nicht zerteilende M. — Wohlfeiler, aber nicht so schön: Rotglühen von 2 T. gepulvertem 50 %ig. Pb-Sb (oder Letternmetall) mit 3 T. KNO_3 und 6 T. NaCl und Auswaschen. BRUNNER (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 196; *Pogg.* **44**, (1838) 137). — Aeltere Vorschriften ds. Handb., 6. Aufl., III, 286). — Besonders wertvoll als keramische Farbe. — S. a. STENHOUSE u. HALLETT (*Dingl.* **162**, (1861) 373).

b) $3PbO,Sb_2O_5,xH_2O$. *Bzw.* $Pb_3(Sb_2O_4)_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Die eine Art *Monimolit* von Pajsberg [über die andere s. Pb, Sb, Ca] ist im wesentlichen diese Verb. — Dunkelbraune, beinahe schwarze stark metallglänzende reguläre Kristalle ({111}, {100}, {110}); Pulver zimmetfarben; D. 7.287; Härte 5. Ll. in schm. Alkalicarbonat. — Gef. 55.33% PbO, 38.18 Sb_2O_5; mit 1.16 MnO und 5.57 FeO Summe 100.24. G. Flink (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 12, II, 2; *Z. Kryst.* 13, (1888) 404).

β) *Mit 4 Mol.* H_2O [?]. — *Bleiniere* aus Sibirien. — S. unter a[1]).

c) $2PbO,Sb_2O_5,3H_2O$. *Bzw.* $Pb_2Sb_2O_7,3H_2O$. — Manche Sorten *Bleiniere* [s. unter a[1])] haben diese Zus.

d) $3PbO,2Sb_2O_5,xH_2O$. *Bzw.* $PbO,2Pb(SbO_3)_2,xH_2O$.

α) *Mit 4 bis 6 Mol.* H_2O. — *Bindheimit.* — S. unter a[1]).

β) *Mit 10 Mol.* H_2O. — *Bleiniere* aus Cornwall. — S. unter a[1]). — Ber. 44.91% PbO, 42.33 Sb_2O_5, 12.12 H_2O. Beilstein u. von Blaese (106).

γ) *Mit 11 Mol.* H_2O. — Man versetzt $KSbO_3$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. dagegen e, ζ)], wäscht anhaltend (tagelang) mit W. durch Dekantieren und trocknet an der Luft. — Farbloser Nd. Verliert bei 100° 7 Mol. H_2O (gef. 7.94%, ber. 8.37) [im Original sind die Zahlen vertauscht], bei 150° 9 Mol. (gef. 10.01%, ber. 10.10), bei 200° 11.13%, bei 250° 10 Mol. (gef. 11.73%, ber. 11.97), beim Glühen 11 Mol. (gef 13.16%, ber. 13.17). Erglüht beim Erhitzen und bleibt dann gelb. F. Beilstein u. O. von Blaese (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] 1, (1890) 105).

			Beilstein u. von Blaese.									Mittel
3PbO	667.2	44.37	44.08		43.98		44.10		44.36		45.76	44.46
$2Sb_2O_5$	638.4	42.46					43.25		42.62		41.19	42.35
$11H_2O$	198.0	13.17		12.80		12.62		12.74		13.06		12.80
$3PbO,2Sb_2O_5,11H_2O$	1503.6	100.00										99.61

e) PbO,Sb_2O_5,xH_2O. *Bzw.* $Pb(SbO_3)_2,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Aus β) bei 125°. Gew.-Verlust 1.08%. Beim Glühen schwach gelblich. — Gef. 3.46% H_2O (ber. 3.21). F. Ebel (*Ueber einige Salze der Antimonsäure, Dissert., Berlin* (Aschersleben) 1890, 25). [Vorläufige Mitteilung *Ber.* 22, (1889) 3044.]

β) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Aus δ) und ε) bei 100°. — Verliert bei 125° 1.08% H_2O, 150° und 200° 2.45, 250° 2.84, 300° und 350° 3.13, beim Glühen 4.50. Ebel (25).

γ) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Vielleicht $Pb(H_2SbO_4)_2$. *Saures Orthophosphat.* — Aus η) über H_2SO_4 (3 Monate). — Verliert das W. allmählich bis zur Rotglut, die nicht merklich zu verändern scheint. — Gef. 6.32% H_2O (ber. 6.21). J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 57).

δ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Aus 3 g $Na_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$ und 2.5 g $Pb(NO_3)_2$ in sd. konz. Lsgg. Waschen des sich schnell absetzenden Nd. — Weiß, voluminös. Wohl etwas l. in h. W. — Gef. 35.73% PbO, 11.75 H_2O (ber. 36.26, 11.71). Ebel (24).

ε) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Wie δ) bei 25°. — Weißer voluminöser Nd. — Gef. 35.24% PbO, 14.34 H_2O (ber. 35.23, 14.22). Ebel (24).

ζ) *Mit 6 Mol.* H_2O (?). — Man fällt $KSbO_3$ mit $Pb(NO_3)_2$ [s. dagegen d, γ)] und — 1. filtriert sofort und wäscht auf dem Filter, — 2. wäscht sehr lange durch Dekantieren (33 l W.). — Die Zus. entspricht nur annähernd der Formel. Die folgenden gef. Zahlen ergeben $PbO : Sb_2O_5 = 11 : 10$. Beilstein u. von Blaese (106).

			Beilstein u. von Blaese.				
	nach	(1)				(2)	
PbO	36.61	36.82		36.27	36.32		
Sb_2O_5		47.89		47.52	47.77		
H_2O			15.51			15.77	15.48

η) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch $HSbO_3$, die zehnmal löslicher als $Na_2H_2Sb_2O_7$ ist, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft bei 15° bis 20° (2 Monate). — Weißer Nd. Verliert über H_2SO_4 (in 3 Monaten) 7 Mol. H_2O. — Gef. 22.93% H_2O (ber. 22.98). SENDERENS.

C. *Antimonbleisulfide.* C.[1] *Antimon(3)-blei(2)-sulfide. Bleisulfantimonite.* a) *Das System* und *Allgemeines.* — Die thermische und die mkr. Unters. (Aetzung mit Na_2S und mit starker HCl) ergibt die Verbb. $2PbS,Sb_2S_3$ und $5PbS,4Sb_2S_3$ mit den Uebergangstempp. 609° und 570° sowie einen schwachen Effekt bei 523°, der auf eine Umwandlung von $5PbS,4Sb_2S_3$ in eine andere Art, nicht auf die B. von PbS,Sb_2S_3 deutet. Eutektikum mit 80% Sb_2S_3 bei 495°. Mischkristalle entstehen in den Schmelzen nicht. F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER (*Akad. Amst.* 20, (1911) 510; *Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 260). Ein scharfer Knickpunkt der Erstarrungskurve liegt bei $2PbS.Sb_2S_3$, das primär rein bei 58.8% PbS und 577° krist. Bei höheren PbS-Konzz. scheiden sich PbS-reiche Mischkristalle aus, die sich beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. nicht merklich entmischen. Die homogenen festen Lsgg. haben die Endkonz. 4.1% Sb_2S_3. Mit dieser Sättigungskonz. fällt eine höchste Widerstandsfähigkeit gegen Na_2S zusammen. Beim Laugen der bis zu $2PbS,Sb_2S_3$ gehenden Schmelzen mit Na_2S bleibt ein unl. Rückstand, aus dem eine Mischkristallkonz. von 3.4 bis 3.7% Sb_2S_3 zu ber. ist. Zwischen $2PbS,Sb_2S_3$ und Sb_2S_3 liegt ein eutektischer Punkt bei 17% PbS und 426°. Endpunkte der eutektischen Horizontalen sind praktisch 0% PbS (Sb_2S_3 vermag keine beträchtlichen Mengen PbS in fester Lsg. aufzunehmen) und 44% PbS. Zwischen 44 und 58.8% PbS scheiden sich jedenfalls Mischkristalle (feste Lsgg. von Sb_2S_3 in $2PbS,Sb_2S_3$) aus. Zum Aetzen sind 4- bis 5%ige Na_2S- und NaBrO-Lsg. geeignet. K. WAGENMANN (*Metall.* 9, (1912) 518; *Met. Erz* 17, (1920) 403). — Die Schmelzen weisen sehr starke Unterkühlungen auf und leiten die Wärme schlecht. JAEGER u. VAN KLOOSTER (262).

Außer durch Zusammenschm. der Bestandteile unter Einleiten von H_2S in den Tiegel sind einige auch durch Einw. von schm. $PbCl_2$ auf Sb_2S_3 darzustellen, leichter die, deren Darst. theoretisch mehr oder fast ebenso viel Teile Sb_2S_3 wie $PbCl_2$ verlangt. Die Schmelzen enthalten auch bei hoher Temp. manchmal unverändertes $PbCl_2$, wohl wegen Sublimierens von Sb_2S_3, und zuweilen Sb, wohl weil bei nicht völligem Luftabschluß Sb_2O_3 entsteht, auf das Sb_2S_3 wirkt. Die Verbb. mit 6.5 und 4 Mol. PbS auf 1 Mol. Sb_2S_3 können aus $PbCl_2$ nicht dargest. werden. H. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 435). Alle mit $PbCl_2$ gewonnenen Verbb. enthalten Chlor. F. DUCALTE (*Thèse, Paris* 1902); J. RONDET (*Thèse, Paris* 1904); bei JAEGER u. VAN KLOOSTER (259).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei den B.-Verhältnissen in der Natur (aus Lsgg. oder Dampfgemischen) Mischkristalle entstehen können. JAEGER u. VAN KLOOSTER (263). Semseyit, Heteromorphit und Plagionit gehören wohl einer Reihe fester Lsgg. an, deren Endglieder etwa $5PbS,2Sb_2S_3$ und $5PbS,4Sb_2S_3$ sein könnten. Die Formeln kommen dem reinen ersten und dritten Mineral zu. Der Name für das zweite wird überflüssig. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 41, (1912) 338; *Z. Kryst.* 55, (1915/20) 386). — [Einige Mineralien enthalten ziemlich viel Fe; s. unter Fe und Pb.]

Natürliche leiten statische Elektrizität (Funken) weniger gut als Bleiglanz, Guitermanit und Dufrenoysit. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 312). Funkenspektrum bei DE GRAMONT. — Na_2S in sd. 10%ig. Lsg. löst aus Plagionit, Zinkenit, Jamesonit das Sb_2S_3 vollständig und läßt reines PbS zurück; zers. Boulangerit nicht. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 115, 116).

b) $23PbS,3Sb_2S_3$. — *Quirogit.* — Bleigraue, auf frischem Bruch metallglänzende, äußerlich dem Bleiglanz sehr ähnliche, aber tetragonale Kristalle, mit dem Axenverhältnis 1 : 1.286 und {111}, {100}, {001}, {112?}, {706?}. D.[13] 7.22; Härte 3. — Gef.

in dem aus der Sierra Almagrera (Provinz Palmeria, Spanien) 63.89% Pb, 9.69 Sb, 17.51 S; außerdem 6.30 Fe. Dies führt zur Formel $30PbS,11FeS_2,4Sb_2S_3$; wird FeS_2 als Verunreinigung betrachtet, zu obiger. F. NAVARRO (*An. Soc. Españ. Hist. nat.* 24, (1896); *Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 163).

c) $6PbS,Sb_2S_3$. — *Kilbrickenit.* — Bleigrau, derb, körnig-blättrig bis dicht. D. 6.407. Härte 2 bis 2.5. W. HCl löst langsam. APJOHN (*Proc. Irish Acad.* 1, (1841) 469; *Inst.* 9, (1841) 111). Ist dasselbe Mineral wie Geokronit [s. unter d) und Pb,Sb,As,S]. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 13, (1902) 186; *Z. Kryst.* 39, (1904) 100). — *Künstlich* durch Schm. der ber. Mengen der Bestandteile im H_2S-Strom. — Bleigraue kristallinische M.; D. 6.657. SOMMERLAD (440).

			APJOHN.	SOMMERLAD.
6Pb	1243.20	70.15	70.01	69.76
2Sb	240.40	13.56	13.76	13.24
9S	288.54	16.29	16.23	16.28
$Pb_6Sb_2S_9$	1772.14	100.00	100.00	99.28

Aus Kilbricken, Irland. APJOHN.

d) $5PbS,Sb_2S_3$. — Dieser Formel entspricht der *Geokronit* aus Meredo in Asturien (Spanien), während die meisten Arten $5PbS,AsSbS_3$ [s. bei diesem] sind. — Darst. und Eigenschaften wie c), nur D. 6.447. SOMMERLAD (440).

			SAUVAGE.	APJOHN.	SOMMERLAD.
5Pb	1035	67.43	64.89	68.87	67.77
2Sb	244	15.90	16.00	14.39	15.30
8S	256	16.67	16.90	16.36	16.69
$Pb_5Sb_2S_8$	1535	100.00	99.39	100.00	99.76

Die Analysen von SAUVAGE (*Ann. Min.* [3] 17, (1840) 525) und von APJOHN beziehen sich auf die natürliche Verb.; die Summe bei SAUVAGE einschließlich 1.6 Cu, bei APJOHN einschließlich 0.38 Fe.

e) $4PbS,Sb_2S_3$. — *Meneghinit.* — Rhombisch bipyramidal. 0.5289 : 1 : 0.3632. Dünne gestreifte Prismen mit Formen aus der Zone [001] mit meist unsymmetrisch ausgebildeten Endflächen {101}, {011}, {021}, {111} und vielen anderen. (110) : (1$\bar{1}$0) = 55° 45'; (011) : (010) = 70° 2½'; (101) : (100) = 55° 32'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 33° 20'; (111) : ($\bar{1}$11) = 65° 41'; (111) : (110) = 52° 9½'. Vollkommen spaltbar nach {100}, deutlich nach {001}. MIERS (*Miner. Soc. London* 5, (1883) 325; *Z. Kryst.* 8, (1889) 622). Vgl. a. HINTZE (*Handb. Miner.*, Leipzig 1904, I, 1, 1148); P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, 2, 768). Härte 2.5, D. 634 bis 6.37. G. VOM RATH (*Pogg.* 132, (1967) 372). Bleigrau; stark glänzend. — Darst. und Eigenschaften des *künstlichen* wie c), nur D. 6.296. SOMMERLAD (440).

			BECHI.	VOM RATH.	MAUZELIUS.	LOCZKA.	HARRINGTON.	SOMMERLAD.
4Pb	828	63.89	59.21	61.47	62.45	61.05	61.45	64.32
2Sb	244	18.83	19.28	18.37	18.94	17.03	19.37	18.33
7S	224	17.28	17.52	16.97	17.47	17.49	16.81	16.97
$Pb_4Sb_2S_7$	1296	100.00	99.90	98.24	100.19	98.84	99.14	99.62

Die Analysen von BECHI (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 14, (1852) 60), von G. VOM RATH, von LOCZKA, von HARRINGTON und von R. MAUZELIUS bei G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 3, (1910) Nr. 35; *Z. Kryst.* 53, (1914) 410) beziehen sich auf die natürliche Verb.; die Summen einschließlich: bei der ersten von 3.54 Cu und 0.35 Fe; bei der zweiten von 0.39 Cu, 0.23 Fe, 0.82 Unzers.; bei der dritten (aus Hellfors) von 0.07 Fe, 1.21 Cu, Spur Ag, 0.05 Unl. — Aus Bottino, Summe mit 0.30 Fe, 2.86 Cu, 0.11 Ag. LOCZKA (*Z. Kryst.* 8, (1883) 532). — Aus Marble Lake, Bezirk Barrie, Ontario, derb, D. 6.33; Summe mit 0.07 Fe, 1.36 Cu, 0.08 Ag. B. J. HARRINGTON (*Trans. Roy. Soc.* 171, (1884) 79; *Z. Kryst.* 10, (1885) 315). Analyse von Meneghinit auch bei SELLA (*Gazz. uff. Regno d'Italia* 1862, Nr. 10; *J. B.* 1862, 711).

Aehnlichen Pb-Gehalt zeigt der *Jamesonit* von Semipalatinsk. [S. unter k), S. 705.]

f) $10PbS,3Sb_2S_3$. — Diese Zus. oder g) haben der *Embrithit* (rein bleigrau, schwach glänzend, D. etwa 6.30, Härte 2.5) und der *Plumbostib* (blei- bis stahlgrau, D. etwa 6.20, Härte 3.5). Breithaupt, sowie Plattner (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 442). — Gef. im Embrithit 59.3% Pb (0.8 Cu), 21.7 Sb, 18.08 S. Frenzel (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 360).

g) $3PbS,Sb_2S_3$. *Bleiorthosulfantimonit.* $Pb_3(SbS_3)_2$. α) *Natürlich.* — Diese Formel wird von ältern Forschern dem *Boulangerit* [s. unter h)] gegeben [und ist wohl für ihn beizubehalten, wenn nach Zambonini $5PbS,Sb_2S_3$ als die Formel der reinen Semseyits angenommen wird, Peters]. Der kleinere Pb-Gehalt bei h) gegen g) ist auf Beimengung von Sb_2S_3 zurückzuführen. C. Guillemain (*Beiträge zur Kenntnis der natürl. Sulfosalze, Dissert. Breslau* (Wüstegiersdorf) **1898**, 27; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 190). — S. a. unter f).

Dürfeldtit. — Der von der Grube Irismachay, Auquimarca, Provinz Cajatambo (Peru), hellgraue schwach metallglänzende faserige, zuweilen nadelförmige Häufungen in Quarz, D. 5.40, Härte 2.5, ist im wesentlichen diese Verb., in der ein Teil des Pb durch Mn, Fe, Cu, Ag ersetzt ist. — Gef. nach Abzug von SiO_2 : 8.08% Mn, 25.81 Pb, 2.24 Fe, 1.86 Cu, 7.34 Ag, 30.52 Sb, 24.15 S. A. Raimondi (*Minéraux du Pérou, trad. de l'espagnol par J. B. H. Martinet, Paris* 1878; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 631).

β) *Künstlich.* — 1. Glühen von gefälltem $Pb_3(SbS_4)_2$ unter Luftabschluß. Rammelsberg (*Pogg.* 52, (1841) 223). Man fällt Na_3SbS_4 mit ungenügendem $Pb(C_2H_3O_2)_2$, filtriert den rotbraunen Nd., wäscht, trocknet bei 100° und erhitzt schwach im bedeckten Tiegel. Sommerlad (439). — 2. Zusammenschm. der ber. Mengen der Bestandteile im H_2S-Strom. Sommerlad. — 3. Man schm. 3 Mol. $PbCl_2$ mit 2 Mol. Sb_2S_3 bei hoher Temp. und wiederholt dies mit der zur Umsetzung des unveränderten $PbCl_2$ nötigen Menge Sb_2S_3. Sommerlad. — 4. Aus verd. K_3SbS_3-Lsg. Konz. liefert $KPbSbS_3$. I. Pouget (*Compt. rend.* **129**, (1899) 103; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 553). — Nach (1) grauschwarzes Pulver, nach dem Schm. in H_2S-Atm. wie nach (2) und (3) stahlgraue, oberflächlich matt glänzende, ziemlich harte kristallinische M. von D. 5.907. D. nach (2) 5.860, (3) 5.871. Chem. Verhalten wie PbS,Sb_2S_3. Sommerlad (439). — Nach (4) kastanienbrauner Nd. Pouget.

		Websky.		Guillemain.	
Pb	58.95	58.73	58.58	57.23	59.01
Sb	22.78	20.96	22.69	23.82	22.76
S	18.27	18.51	18.76	18.23	18.22
$Pb_3Sb_2S_6$	100.00	100.33	100.03	99.28	99.99

Boulangerit von Grube Bergmannstrost bei Altenberg (Schlesien); lichtgrau, mit großmuschligem Bruch; Summe mit 2.13% Fe. Websky (*Z. d. Geol. Ges.* 21, (1869) 747). Die erste Probe silberweiß-stahlgrau, sehr dicht, feinkörnig, ausgesucht eisenfrei, von Oberlahr bei Linz a. Rh.; die zweite Probe [im Original Summe 99.50] dunkler, derb und feinkörnig, mit Adern von Antimonglanz, von Betzdorf a. d. Sieg; die dritte Probe etwas heller silberweiß als gewöhnlich, derb, sehr feinkörnig, von St. Antonio (Californien). Guillemain (28, 30). Zwei Proben von derselben Stufe, die Websky untersuchte, gaben 63.73 (66.06) % Pb, 2.42 (2.34) Fe, 16.26 (14.63) Sb, 17.53 (16.83) S, Summe 99.94 (99.91); waren wohl mit Bleiglanz verunreinigt. Guillemain (32). — Die von Helmhacker und Boriky untersuchten Mineralien von Přibram waren wohl Gemenge. v. Zepharovich (*Ber. Wien. Akad.* [1] **56**, (1867)); Guillemain (34).

			Sommerlad.		
			nach (1)		(3)
3Pb	621.6	58.96	58.85	58.49	58.55
2Sb	240.4	22.80	21.99	22.47	22.87
6S	192.36	18.24	18.51	18.01	17.84
$Pb_3Sb_2S_6$	1054.36	100.00	99.35	98.97	99.26

Gef. nach (3) Pb : Sb : S = 3 : 2 : 6. Sommerlad. — Pouget bringt keine Analyse.

h) $5PbS,2Sb_2S_3$. α) *Allgemeines.* — Ist die Formel für reinen *Semseyit* [s. PRIOR unter k)], der heteromorph mit Boulangerit ist. Ber. D. 6.01. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 41, (1912) 338; *Z. Kryst.* 55, (1915/20) 386).

β) *Boulangerit* (*Antimonbleiblende*). [S. a. unter g, α).] — Krist. rhombisch; 0.5527 : 1 : 0.7478. Dünne gestreifte Prismen der [001]-Zone, am Ende u [012]. (110) : (1̄10) = 57° 52'; (012) : (010) = 69° 30'. Isomorph mit Diaphorit. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 19, (1897) 153; *N. Jahrb. Miner.* 1898, II, 191). Vgl. a. HINTZE (1040); GROTH (766). Die stark gestreiften Prismen glänzend stahlgrau-schwarz ohne Schiller. L. G. EAKINS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 36, (1888) 450). Meist derb, in feinkörnigen, feinstengligen, faserigen und dichten M.M. $D.^{16.5}$ 6.185 nach R. MAUZELIUS bei SJÖGREN; Härte 3. — Schwärzlich bleigrau, im Strich etwas dunkler; schwach seidenartig metallglänzend. THAULOW. Potential in mol. KCN —0.50 Volt, in 0.1 und 0.01 mol. —0.55. S. B. CHRISTY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 362). — Vor dem Lötrohr unschmelzbar, entwickelt Sb-Dämpfe sowie SO_2 und gibt Beschlag von PbO. HNO_3 zers. mit Rückstand. L. in h. HCl. THAULOW. — Bildet in der Natur wohl feste Lsgg. mit $5PbS,4Sb_2S_3$. ZAMBONINI.

			BOULANGER.	THAULOW.	BROMEIS.	ABENDROTH.	
5Pb	1036.0	55.42	53.9	55.57	56.29	55.60	54.74
4Sb	480.8	25.72	25.5	24.60	25.04	25.40	24.50
11S	352.66	18.86	18.5	18.86	18.22	19.05	18.88
$Pb_5Sb_4S_{11}$	1869.46	100.00	100.0	99.03	99.55	100.05	98.71

	VOM RATH.	RAMMELSBERG.	MAUZELIUS.	EAKINS.
Pb	56.14	55.15	55.22	55.52
Sb	25.65	25.94	25.54	25.99
S	18.51	18.91	18.91	
$Pb_5Sb_4S_{11}$	100.30	100.00	99.96	

Aus Molières im Dep. du Gard; Summe mit 1.2% Fe, 0.9 Cu, BOULANGER (*Ann. Min.* [3] 7, (1835) 575). — Aus Nasafjeld in Lappland. Faserig. M. C. I. THAULOW (*Pogg.* 41, (1837) 216). — Aus Nertschinsk. BROMEIS bei HAUSSMANN (*Pogg.* 46, (1839) 281). — Aus Oberlahr (Rheinpreußen). Die zweite Summe mit 0.59% Fe. ABENDROTH (*Pogg.* 47, (1839) 123). — Von den Halden der Grube Silbersand bei Mayen (Rheinland). G. VOM RATH (*Pogg.* 136, (1869) 430). — Feinfaserig von Wolfsberg a. Harz. RAMMELSBERG (*Mineralchem.*, 2. Aufl. II, 98). — Vom Stegort in der Sala-Grube (Schweden); Summe mit 0.06 Zn, Spur Ag, 0.23 Unl. (Silikat). MAUZELIUS bei SJÖGREN. — Kristalle („Mineralwolle") vom Augusta Mountain, Gunnison Co., Col., mit einer Spur Fe und Ag. EAKINS.

γ) *Mullanit.* — Stahlgraue metall- bis diamantglänzende undurchsichtige prismatische Kristalle, rhombisch oder monoklin (?), Nädelchen, Körnchen, feinfaserige, dichte und filzartige M.M. Aehnelt sehr dem Epiboulangerit [C², b)] hat aber statt dunkel grauschwarzen Strichs braunschwarzen. D. 6.274 (grobe Fasern) oder 6.407 (feine Nadeln). Härte 3.5. Dicke Nadeln spröde, dünnste biegsam. E. V. SHANNON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 45, (1918) 66).

		SHANNON.		
		I.	II.	III.
Pb	55.41	55.13	54.93	53.33
Sb	25.72	25.73	25.69	23.67
S	18.87	18.66	18.97	18.11
$Pb_5Sb_4S_{11}$	100.00	99.77	99.84	99.22

I. und II. von Iron Mountain-Grube, Summen mit je 0.25% As (Spur Fe); III. von Gold Hunter-Grube, Summe mit 0.64 As und (von 3.04% Siderit) 1.47 Fe. SHANNON.

i) $7PbS,3Sb_2S_3$. *Oder* $9PbS,4Sb_2S_3$. *Oder* $21PbS,10Sb_2S_3$. — *Semseyit* [s. unter h, α)] in Felsöbánya (auch in Rodna) auf oder neben Bleiglanz, aus dem er sich gebildet hat, in grauen metallglänzenden, öfter nach der Symmetrieachse verlängerten Tafeln. Aeußerlich dem Plagionit sehr ähnlich. Monoklin prismatisch. 1.1442 : 1 : 1.1052;

$\beta = 108^\circ 56'$. a{100} mit c{001}, s{113}, p{111}, q{221}, t{$\bar{1}$13}. (113):(001) = 22° 44'; (113):(1$\bar{1}$3) = 33° 50'; (111):(001) = 46° 35'; (111):(1$\bar{1}$1) = 66° 19'; (221):(001) = 59° 38'; ($\bar{1}$13):(001) = 27° 20'. Deutlich spaltbar nach p. J. KRENNER (*A magy. tud. Akad. Ertesitöje* 15, (1881) 111; *Z. Kryst.* 8, (1884) 532). Vgl. HINTZE (1039) und GROTH (766). Von Wolfsberg am Harz eisenschwarze, matt metallglänzende, bis über 1 cm große Kristalle vom Habitus des Heteromorphits von Arnsberg; D.[22] 5.92. L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* 12, (1898) Nr. 54; *Z. Kryst.* 32, (1900) 276 [I]). Von Felsöbánya. D. 5.9518. L. SIPÖCZ (*Miner. Mitt.* [2] 7, (1884) 261).

Berechnet für					
$Pb_7Sb_2S_{16}$		$Pb_9Sb_8S_{21}$		SIPÖCZ.	PRIOR.
1450.4	54.02	1837.8	52.92	53.16	51.84
721.2	26.87	961.6	27.69	26.90	28.62
512.96	19.11	673.26	19.39	19.42	19.42
2684.56	100.00	3472.66	100.00	99.58	99.88

Summe mit 0.10 Fe. L. SIPÖCZ bei KRENNER. — Die gef. Zahlen stimmen genau auf die Formel $21PbS,10Sb_2S_3$, die verlangt 51.79 Pb, 28.71 Sb, 19.50 S. PRIOR.

k) $2PbS,Sb_2S_3$. *α) Allgemeines.* — Salz der hypothetischen pyrothioantimonigen Säure. WAGENMANN. — Die Formel sollte für *Plumosit* oder *Federerz* (*Zundererz*, *Heteromorphit*) [von Wolfsberg am Harz auch *Wolfsbergit* genannt] bleiben, während dem *Jamesonit*, dem sie auch beigelegt wird, $7(Pb^{4}/_{5}Fe^{1}/_{5})S,4Sb_2S_3$, L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* 14, (1907) 207, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, I, 170 [II]; *Z. Kryst.* **46**, (1910) 620, 624), oder einfacher $4PbS,FeS,3Sb_2S_3$ zu geben ist. W. T. SCHALLER (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 563). Vgl. a. HINTZE (1024). Bei ältern Analysen [Zusammenstellung im Original] haben wohl häufiger, wie auch bei einzelnen selbst untersuchten Proben, Gemenge mit Sb_2S_3 vorgelegen. GUILLEMAIN (23).

β) Natürlich. — *Jamesonit* [richtiger *Plumosit*] ist rhombisch; a:b = 0.8195:1. [Die rhombische Symmetrie ist nicht sicher. (S. ein monoklines Mineral weiter unten.) A. HOFMANN u. F. SLAVIK (*Abh. böhm. Akad* **1913**, 21; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, I, 189).] Beobachtete Formen: b{010}, c{001} als Spaltfläche, m{110}. (010):(110) = 78° 40'. Selten prismatisch-nadelige Kristalle; neben c auch nach m und b spaltbar. W. HAIDINGER (*Best. Mineral.*, Wien **1845**, 569). Vgl. a. GROTH (761). Auch (Federerz) mikrokristallinisch, fein nadelförmige oder haarfeine Kristalle, die meist zu einem Filz verwebt sind, sowie derb. D. 5.68 bis 5.70; Härte 2 bis 2.5, in den filzähnlichen Abarten 1 bis 3. Stahlgrau bis dunkelbleigrau, zuweilen bunt angelaufen. — Sd. Citronensäure (konz. Lsg.) greift schwach an. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 733).

Man kann biegsames und zerbrechliches Federerz unterscheiden. Ersteres kann sein Zinckenit, Plumosit, Boulangerit und Meneghinit; letzteres nur Jamesonit. — Jedenfalls Jamesonit sind stahlgrüne spröde monokline Nädelchen mit guter basaler Spaltbarkeit; 0.8316:1:0.4246; $\beta = 61^\circ 24'$; aus Kasejovic. HOFMANN u. SLAVIK. — Plumosit von Felsöbánya und Jamesonit aus Wiltau s. unter n).

γ) Künstlich. — 1. Zusammenschm. der Bestandteile [vgl. unter a)], JAEGER u. VAN KLOOSTER (261), im H_2S-Strom. SOMMERLAD (438). — 2. Aus 6 Mol. PbS und 5 Mol. Sb_2S_3 bei hoher Temp. SOMMERLAD. — Dunkelstahlgrau, feinfaserig, im übrigen ähnlich PbS,Sb_2S_3; Strich und Pulver schwarzgrau. Etwas härter als Antimonit. D. nach (1) 5.750, (2) 5.832. SOMMERLAD. $D.^{15}_{15}$ 5.62. JAEGER u. VAN KLOOSTER. Verhält sich chemisch wie PbS,Sb_2S_3. SOMMERLAD.

				GUILLEMAIN.			
		H. ROSE.	BAUMERT.	I.	II.	III.	IV.
Pb	49.88	46.87	49.57	50.32	51.71	50.57	50.36
Sb	30.93	31.04	28.53	30.04	29.03	29.49	29.51
S	19.19	19.72	19.84	19.69	19.23	19.91	20.15
$Pb_2Sb_2S_5$	100.00	99.01	98.47	100.05	99.57	99.97	100.02



Anordnung des ganzen Werkes:

Band I, 1. Abt.: **Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**

2. „ **Fluor, Chrom, Brom, Jod.**

3. „ **Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**

Band II, 1. „ **Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**

2. „ **Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**

Band III, 1. „ **Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**

2. „ **Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**

Band IV, 1. „ **Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**

2. „ **Blei,** Eisen.

Band V, 1. „ **Nickel, Kobalt, Kupfer.**

2. „ **Silber, Gold, Quecksilber.**

3. „ **Platin.** Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

Band VI. **Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen,** Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium usw.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

Für die ersten Teile dieser Lieferung muß, ebenso wie für die 140. (Blei, Bogen 1—4), ganz besonders auf die folgenden Nachträge verwiesen werden.

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b H., Naumburg a. d. S.

—213. Lief. (Bd. IV, Abt. 2, Bg. 45—59 (Schluß d. Bds. Blei); Titelbg. I—III.)

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

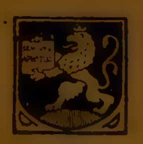
herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim**

und nach dessen Tode von

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei** und **Verbindungen**; bearbeitet von Prof. Dr. **Franz Peters**, Berlin-Lichterfelde u. Dr. Fr. Schaar-Rosenberg †, Charlottenburg.



Heidelberg 1924

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29

Preis dieser Lieferung (209—213) M. 13.— (Rentenmark)

			Sommerlad.	
		nach (1)	(2)	
Pb	50.86	50.63	51.01	50.45
Sb	29.48	29.38	29.45	29.71
S	19.66	19.44	19.24	
$Pb_2Sb_2S_5$	100.00	99.45	99.70	

Die Zahlen für Plumosit von H. Rose (die Summe einschließlich 1.30% Fe und 0.08 Zn) passen besser auf l). Peters. — Jamesonit aus den Halden bei Schwenda (Wolfsberg), Summe mit 0.53% Fe. G. Baumert bei O. Luedecke (*Die Minerale des Harzes*, Berlin 1896; *Z. Kryst.* 29, (1898) 180). — I. Weicher seidenartiger Filz aus stahlblauen bis grauen feinen Fasern und Nädelchen aus Wolfsberg a. H.; II. graugrünes ähnliches Federerz aus Braunsdorf i. S., vielleicht im Anfang einer Veränderung; III. Kriställchen aus Hohlräumen der derben M. von Jamesonit IV., frische Bruchflächen etwas heller als sonst, außen dunkler grauschwarz angelaufen, von der Caspari-Zeche bei Arnsberg i. Westf. Guillemain (21).
Als Jamesonit bezeichnet J. Antipoff (*Verh. russ. miner. Ges.* 28, (1892) 527; *N. Jahrb. Miner.* 1894, II, Ref. 234) ein Mineral aus Semipalatinsk mit 63.61% Pb, 23.44 Sb, 12.54 S.

l) $11PbS,6Pb_2S_3$. *Oder* $7PbS,4Sb_2S_3$. — *Heteromorphit* nach Spencer (I; II). — Häufig zu k) gerechnet. — Ist keine bestimmte Verb. Zambonini. [S. a. S. 700.] — Monoklin. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, p{112}, o{111}, r{221}. (001):(112) = 14°; (001):(111) = 28° bis 34°. (221):(001) = 41° bis 45°; (100):(001) = 71½° bis 72°; spaltbar nach r. Pisani (*Compt. rend.* 83, (1876) 747). Vgl. a. Hintze (1025). Heteromorphit von Arnsberg bildet eine derbe M., in deren höhliger Oberfläche eisenschwarze, lebhaft metallglänzende Kristalle sitzen, meist säulenförmig, seltener taflig, nach Spaltbarkeit und Streifung dem Plagionit ähnlich. $D.^{23}$ 5.73. Spencer (I).

			H. Rose.	Prior.	Pisani.
7Pb	1450.4	48.01	48.48	48.89	47.86
8Sb	961.6	31.83	32.98	31.08	31.20
19S	609.14	20.16	20.32	19.36	19.90
$Pb_7Sb_{18}S_{19}$	3021.14	100.00	101.78	99.61	99.56

Nach $11PbS,6Sb_2S_3$ ber. 48.93% Pb, 31.07 Sb, 20.00 S. Prior. — Die Summe einschließlich 0.18 Zn und 0.10 Cu. Prior bei Spencer (I). — Stahlgraue poröse M. mit Kristallen in den Höhlungen, von Arnsberg, D. 5.59 bis 5.73. Die gef. Zahlen sind das Mittel aus beiden. Summe mit 0.60 Zn. Pisani.

m) $3PbS,2Sb_2S_3$. α) *Domingit* oder nach Eakins (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 39, (1890) 74) *Warrenit.* — Früher wurde auch dem *Jamesonit* [vgl. unter k, β)] diese Zus. gegeben. Nach Schaller (565) ein Gemenge von 2 T. Jamesonit ($4PbS,FeS,3Sb_2S_3$) und 3 T. Zinckenit (PbS,Sb_2S_3). — Domingit füllt auf der Domingogrube, Gunnison Co., Col., in verflochtenen Nädelchen („Mineralwolle") Hohlräume eines Ganggesteins.

β) *Künstlich.* — Schm. von — 1. PbS mit Sb_2S_3, — 2. gleicher Mol. $PbCl_2$ und Sb_2S_3. — Dunkelstahlgraue M., auf dem Bruch lange Nadeln in Strahlen. D. nach (1) 5.605, (2) 5.632. Sommerlad (440).

		Eakins.	Sommerlad.	
		α) nach	(2) unter β)	
Pb	44.71	39.33	45.08	45.34
Sb	34.56	36.14	34.25	34.15
S	20.73	21.19	20.76	
$Pb_3Sb_4S_9$	100.00	99.15	100.09	

Die Summe mit 1.77% Fe u. 0.52 Gangart, außerdem Mn, Cu, Ag in Spuren. Eakins.

n) $4PbS,3Sb_2S_3$. — Diese Formel wurde von G. Rose dem *Plagionit* gegeben. Die Analysenergebnisse stimmen wohl besser auf p). Vgl. unter a). — Annähernd hat diese Zus. *Plumosit* von Felsöbánya [s. a. ds. *Hdb.* IV, 3 unter Fe und Pb.]. Gef. in einem dunkelstahlgrauen Filz aus dünnen Fäden und Ringen 39.38% Pb, 2.87 Fe (Mn,Zn), Spur Cu, 35.80 Sb, 21.5[illegible] S, 0.50 Unl. J. Loczka (*Ann. hist.-natur. Musei nat. Hungar.* 6, 586; *Z. Kryst.* 48, (1910) 445). — *Jamesonit* aus Wiltau (Tirol), D. 5.2, hat nach Sarley 40.39% Pb, 34.02 Sb, 21.66 S, mit 0.39 As und 3.43 Fe Summe 99.89. A. Pichler (*Miner. Mitt.* 1877, 355).

o) $9PbS,7Sb_2S_3$. — Diese Formel oder p) ist die des *Plagionits*.

p) $5PbS,4Sb_2S_3$. α) *Plagionit.* — S. a. unter a), n), o). — Monoklin prismatisch; 1.1363 : 1 : 0.4205; β = 107° 32′. Meist dicktafelig nach c{001}, vorherrschend o{111}, r{221}, ω{$\bar{1}$11}, a{100}. (111):(001) = *25° 40′; (111):(1$\bar{1}$1) = 37° 57′; ($\bar{1}$11):(001) = 31° 0′; ($\bar{1}\bar{1}$1); (001) = 45° 30′; (221):(001) = 41° 8′; (221):(2$\bar{2}$1) = 59° 11′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach r. G. Rose (*Pogg.* 28, (1833) 421); Luedecke (*N. Jahrb. Miner.* 1883, II, 112). Vgl. a. Hintze (1016); Groth (765). Tafeln aus Oruro (Bolivia) aus zahlreichen Lamellen aufgebaut. [Eingehende kristallographische Angaben im Original.] Zambonini (380). Auch trauben- oder nierenförmig, in körnigen Anhäufungen. Härte 2.5; D. 5.4. Verknistert beim Erhitzen. Zincken (*Pogg.* 22, (1831) 492). Aus Wolfsberg eisenschwarze Tafeln, mit einem Stich ins Bleigraue; D. 5.57. Spencer (I). Aus Oruro dunkelbleigraue, lebhaft metallglänzende Tafeln; D_{18} 5.54. Wandelt sich in Meneghinit (Jamesonit?) um. Zambonini.

β) *Künstlich.* — 1. Aus den Bestandteilen [vgl. unter a)], Jaeger u. van Klooster (261); in ber. Menge im H_2S-Strom. — 2. Aus 15 Mol. $PbCl_2$ und 17 Sb_2S_3 bei höherer Temp. — Bleigraue, feinkörnig-kristallinische, nicht strahlige, leicht schmelzbare M.; D. nach (1) 5.447, (2) 5.500. Sommerlad (441). $D._{15}^{15}$ 5.47. Jaeger u. van Klooster.

	Berechnet von Gmelin.	Sommerlad.	G. Rose.	Kudernatsch.	Prior.	Zambonini.	Sommerlad. nach (1)		(2)
Pb	41.15	40.76	40.52	40.98	41.24	40.28	41.18	40.44	40.33
Sb	38.28	37.81	37.94	37.53	37.35	38.30	37.40	38.05	37.54
S	20.57	21.43	21.53	21.49	21.10	21.43	21.46	21.12	
$Pb_5Sb_8S_{17}$	100.00	100.00	99.99	100.00	99.69	100.19	100.04	99.61	

Plagionit aus Wolfsberg nach G. Rose (*Pogg.* 28, (1833) 421), Kudernatsch (*Pogg.* 37, (1836) 588), Prior bei Spencer (I); aus Oruro, Summe einschließlich 0.18 Ag. Zambonini.

q) $6PbS,5Sb_2S_3$. — Auch diese Formel kommt der Zus. des *Plagionits* von Oruro nahe. — Gef. $PbS : Sb_2S_3$ = 1.23 : 1. Zambonini (386).

r) PbS,Sb_2S_3. *Bzw.* $Pb(SbS_2)_2$. *Bleimetasulfantimonit.* α) *Natürlich.* — *Zinckenit* (*Bleiantimonglanz*) krist. [vgl. a. Hintze (1004), Groth (764)] in rhombischen Prismen, 0.5575 : 1 : 0.6353. Nach der Makrodiagonale prismatische, pseudohexagonale Kristalle von ε{102}, mit k{061}, a{100}, b{010}, c{001}. Fast ausnahmslos Durchkreuzungsdrillinge. Unebener Bruch. (102):($\bar{1}$02) = 59° 21′; (061):(06$\bar{1}$) = 29° 24′. Auch derb in Stengeln. Zusammenhang zwischen Symmetriegröße der Kristalle und chem. Zus. (Komplexsymbol): E. v. Fedorow (*Z. Kryst.* 53, (1919) 362). Härte 3 bis 3.5. D. 5.30 bis 5.35. Dunkelstahlgrau bis bleigrau, zuweilen bunt angelaufen. Verwittert jedenfalls zu Bleiniere [S. 698]. Gonnard (50). Verknistert stark vor dem Lötrohr. G. Rose (*Pogg.* 7, (1826) 91). Sublimiert bei 475°. J. Joly (*Chem. N.* 107, (1913) 241). Verliert beim Glühen in H sämtlichen S und hinterläßt Pb-Sb. Wöhler.

β) *Künstlich.* — 1. Zusammenschm. der Bestandteile, J. Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 56, (1834) 412; *J. prakt. Chem.* 2, (1834) 490), Wöhler (*Mineralanalyse*, 2. Aufl., 65); in ber. Menge im H_2S-Strom. Sommerlad (437). Aus den Schmelzen entsteht die Verb. nicht. Denn der im Diagramm [S. 700] bei 523° auftretende schwache thermische Effekt zeigt sich nicht bei 50% Sb_2S_3. Die gef. scheinbaren Haltepunkte sind wohl die durch Unterkühlungen und infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Sulfantimonite stark herabgesetzten Werte der eutektischen Temp. Auch spricht die mkr. Beobachtung gegen die B. dieser Verb. Jaeger u. van Klooster (259, 262). — 2. Man erhitzt 3 Mol. $PbCl_2$ mit 4 Mol. Sb_2S_3 im geschlossenen Porzellantiegel, der in einen Thontiegel eingebettet ist, im Windofen. Bis 360° ist die Einw. gering. Auch beim Erhitzen in einer Glasretorte mit freier Flamme bleibt der Schmelze $PbCl_2$ beigemischt. Sommerlad (436). — Bleigrau; metallglänzend. Fournet. Stahl-

graue, strahlige, feinfaserige M., die im Aussehen an Antimonglanz erinnert, aber heller und härter ist. Strich und Pulver schwarzgrau. D. nach (1) 5.280, (2) 5.320. SOMMERLAD (437). Gibt auf Kohle vor dem Lötrohr SO_2, dann gelben Beschlag; beim Weißglühen im Kohletiegel Pb-Sb. FOURNET. — H. KOH und Alkalisulfide zers.; HCl unter Entw. von H_2S. SOMMERLAD. L. in sd. konz. HCl; h. HNO_3 verwandelt in weißes Bleiantimonat. FOURNET. L. in HNO_3 + Weinsäure unter Abscheidung von $PbSO_4$. SOMMERLAD.

	Berechnet von GUILLEMAIN.	Berechnet von SOMMERLAD.	GUILLEMAIN. natürlich (I)	GUILLEMAIN. natürlich (II)	MANN.	SOMMERLAD. nach (1)		SOMMERLAD. (2)
Pb	35.98	36.00	33.52	34.33	33.04	35.60	35.98	36.36
Sb	41.70	41.74	42.43	42.15	40.72	41.53	41.88	41.37
S	22.32	22 26	23.01	22.63	22.54	22.31	21.69	21.95
$PbSb_2S_4$	100.00	100.00	99.76	99.87	100.53	99.44	99.55	99.68

Zinckenit von Wolfsberg a. Harz: (I) Kristalldruse; (II) derb, strahlig. Die Summe von (I) mit 0.80% Cu, die von (II) mit 0.70 Cu und 0.06 Fe. C. GUILLEMAIN (*Beiträge z. Kenntnis d. natürl. Sulfosalze, Dissert., Breslau* (Wüstegiersdorf) **1898**, 14; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 190). — Aus Oruro in Bolivia, Summe einschließlich 3.47% Fe, 0.19 Cu, 0.57 Ag. P. J. MANN bei A. W. STELZNER (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 125). — Aus Grube Ludwig in Adlerbach bei Hausach (Kinzigtal im Schwarzwald), D. 3.6, mit 29.20 Pb, 3.10 Fe, 43.77 Sb, 23.57 S, Summe 99.64, A. HILGER (*Ann.* **185**, (1877) 205); nach Abzug von FeS_2 (bei HILGER falsch) 31.40 Pb, 47.06 Sb, 21.54 S. P. GROTH (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 415). — Aus Peschadoire bei Pontgibaud (Dep. Puy-de-Dôme), stahlgraue körnige M., nach EISSEN mit 28% Pb, 45 Sb, 0.5 Ag. F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 49, 90). — Aeltere Analysen (unzuverlässiger oder von unreinerm Zinckenit): Von Wolfsberg. H. ROSE (*Pogg.* **8**, (1826) 99), KERL (*Berg- u. hüttenm.-Ztg.* **12**, (1853) 20). Vom Red Moutain; ein Teil des Sb durch As (5.64 u. 5.79%) ersetzt. W. F. HILDEBRANDT (*Proc. Col. Scient. Soc.* **1**, (1884) 121). [Auch bei GUILLEMAIN.]

Ein Zinckenit mit viel Ag (etwa 10% bei 26 Pb) sollte als *Webnerit* bezeichnet werden. STELZNER.

Gef. Pb : Sb : S = 1 : 2 : 3.9 u. 1 : 2 : 4. SOMMERLAD. Er addiert nach (1) 99.47. PETERS.

C.[2] *Antimon(3)(5)-blei(2)-sulfide. Bleisulfantimonitantimonate.* a) $4PbS,Sb_2S_3,2Sb_2S_5$. *Bzw.* $Pb_4Sb_6S_{17}$. — Diese Zus. hat rotes *Zundererz* von der Grube Bergmannstrost bei Claustal. — Gef. 33.41% Pb, 36.81 Sb, 27.49 S; mit 1.66 Fe, 0.58 Cu, 0.05 Ag (Spur Zn) Summe 100 (nach Abzug von Kalkspat und Quarz). B. RÖSING (*Z. d. Geol. Ges.* **30**, (1878) 527).

b) $12PbS,Sb_2S_3,3Sb_2S_5$. *Bzw.* $Pb_6Sb_4S_{15} = Pb_3(SbS_3)_2,3Pb_3(SbS_4)_2$. *Epiboulangerit.* — Gestreifte mkr. rhombische Prismen. D. 6.309. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **21**, (1869) 747).

			WEBSKY.	
6Pb	1242	56.19	56.11	54.88
4Sb	488	22.09	20.77	20.23
15S	480	21.72	21.89	21.31
$Pb_6Sb_4S_{15}$	2210	100.00	99.86	98.88

Von Grube Bergmannstrost, Altenberg (Schlesien). Summen mit 0.29 u. 1.32% Zn, 0.60 u. 0.84 Fe, 0.20 u. 0.30 Ni. WEBSKY.

C.[3] *Antimon(5)-blei(2)-sulfid.* $3PbS,Sb_2S_5$. *Bleisulfantimonat.* $Pb_3(SbS_4)_2$. — Eintropfen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in die überschüssige Lsg. von $Na_3SbS_4,9H_2O$ unter Schütteln. Verfährt man umgekehrt und kocht das Gemisch noch einige Zeit, so besteht der Nd. aus einem Gemenge von 8 Mol. PbS und 1 Mol. Sb_2O_5. Er gibt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen viel SO_2, ein Sublimat von Sb_2O_5 und einen halb geschm. bleigrauen Rückstand. — Dunkelbrauner [chokoladenbrauner, F. KIRCHHOF (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 67)] Nd. Verliert beim Glühen unter Luftabschluß S nebst einer Spur SO_2 und hinterläßt 94 bis 95% der Verb. $Pb_8Sb_2S_6$ [S. 702]. Sd. KOH zieht Sb_2S_3 aus, das aus dem Filtrat durch Säuren ohne Entw. von H_2S fällbar ist. RAMMELSBERG (*Pogg.* **52**, (1841) 223).

			Rammelsberg.
3Pb	621	55.39	55.64 bis 57.46
2Sb	244	21.77	
8S	256	22.84	20.28 bis 21.55
$Pb_3Sb_2S_8$	1121	100.00	

D. *Blei, Antimon und Halogene.* a) *Antimonbleifluoride.* — Es gilt dasselbe wie für die As-Verbb. [S. 683]. Fischer u. Thiele (314).

b) *Bleichloridantimonite.* b[1]) $2PbCl_2,Pb_4Sb_2O_7$. — *Ochrolith.* — Schwefelgelbe diamantglänzende dicke rhombische Täfelchen. 0.9050 : 1 : 2.0138. Nach c{001} dick tafelige, nach der b-Achse etwas verlängerte Kristalle von r{101} und q{011}. (101) : (10$\bar{1}$) = 48° 24'; (011) : (01$\bar{1}$) = 52° 49'; (101) : (011) = 79° 30'. — Gef. 76.52% PbO, 7.72 Cl (ber. 76.98, 8.05). G. Flink (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1889, 5; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 96).

b[2]) $PbSbO_2Cl$. — [Zu deuten als $PbCl_2,PbSb_2O_4$ *oder* $PbO,SbOCl$?]. α) *Natürlich.* — *Nadorit* krist. in gelbbraunen fett- bis diamantglänzenden rhombischen Prismen (oder pseudokubisch?). Des Cloizeaux (*Compt. rend.* **73**, (1871) 81). 0.7264 : 0.9699 : 1. Prismen von a{100} und b{010} mit o{111}, untergeordnet e{201}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 73° 40'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 62° 26'; (111) : ($\bar{1}$11) = *87° 34; (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11) = *119° 39'; (201) : (100) = 19° 58'. Vollkommen spaltbar nach a, undeutlich nach c{001} und b. G. Cesàro (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 44). D. 7.02; Härte 3. — Verflüchtigt sich unvollkommen im el. Funken; wird rot, nach dem Erkalten orangerot. Das Spektrum zeigt in der Mitte die Linien des Pb (des Pt und der Luft), im Rot die des Sb. A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 362).

			Flajolot.	Pisani.	Tobler.
Pb	207	52.21	51.60	51.89	50.69
Sb	122	30.77	32.25	31.24	31.21
2O	32	8.06	8.00	8.14	8.56
Cl	35.5	8.96	8.85	9.00	8.15
$PbSbO_2Cl$	396.5	100.00	100.70	100.27	99.28

Ber. von C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1875, II, 378). — Vom Djebel Nador bei Constantine (Algerien). Flajolot (*Compt. rend.* **71**, (1870) 237, 406); Pisani (*Compt. rend.* **71**, (1870) 319); Tobler (*Z. d. Geol. Ges.* **24**, (1872) 39). — Summe mit 0.67% H_2O. Tobler.

β) *Künstlich.* — Schm. man über dem Bunsenbrenner ein Gemenge von 1 g PbO und 0.778 g SbOCl, so erhält man beim Erkalten eine sehr spröde, von glänzenden Ebenen (Kristallisation?) durchsetzte M., die Aussehen und Glanz des Nadorits hat und, wie er, Islandspat ritzt. Cesàro (51).

c) *Antimon(3)-bleijodid.* $SbPb_3J_9,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) bei etwa 45°. P.] Bildungswärme $SbJ_3 + 3PbJ_2 = +21.4$ WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) +20.6 WE. Mosnier (417).

β) *Mit 12 Mol.* H_2O. — Wie die As-Verb. [S. 687]. Bildungswärme +12 WE. — Schwärzliche Oktaeder. Lösungswärme —8.5 WE. — W. und A. zers. Mosnier (417).

		Mosnier.	
Sb	5.71	5.64	5.65
Pb	29.57	29.48	29.50
J	54.42	54.35	54.38
H_2O	10.28	10.30	10.31
$SbPb_3J_9,12H_2O$	99.98	99.77	99.84

E. *Antimonylbleitartrat.* a) *Allein.* $(SbO)_2Pb(H_4C_4O_6)_2,xH_2O$. *Bleibrechweinstein.* — Ist ein Salz der Weinsäure $H_4C_{8.2}O_{8.2}$. Maumené. — α) *Wasserfrei.* — 1. Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch $Na(SbO)H_4C_4O_6$ in der Wärme und trocknet

an der Luft. — 2. Aus β) bei 100° im trocknen Luftstrom. J. DUMAS u. R. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 385; *Ann.* **44**, (1842) 92). — Rechtssalz bei etwa 60° in wasserhellen Prismen mit Pyramiden-Endigungen, bei höherer Temp. fast ohne Prisma. Monoklin-hemimorph; a:b:c = 0.90552:1:0:45642; $\beta = 114° 22'$. Beobachtet p{110}, p'{1$\bar{1}$0}, a{100}, c{001}, q{011}, m'{120}, n{450}. H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 8, (1893) 499). — Verliert bei 220° bis 230° 2 Mol. H_2O (gef. 4.81%) und geht in $(SbO)_2Pb(H_2C_4O_5)_2$ über (gef. 0.58% H, 12.77 C, ber. von GMELIN 0.53, 12.66). DUMAS u. PIRIA. [S. a. unter β).] Wl. in W.; zll. in wss. KNO_3. H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* **1894**, I, 245 [II]).

	Berechnet von GMELIN.	DUMAS u. PIRIA.	Gefunden	MAUMENÉ.
H	1.01	1.08	1.29	1.19
C	12.09	12.09	12.31	12.32

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie α) nach (1) in der Kälte. — Nd. [Nach TRAUBE sind die Kristalle unter α) das Tetrahydrat.] Bei 100° im trocknen Luftstrom gehen 4 Mol. H_2O (gef. 8.84%) fort, bei 200°, wobei Zers. beginnt, im ganzen 6 Mol. (gef. 11.7%). DUMAS u. PIRIA. Die letzten 2 Mol. H_2O entweichen unter B. des Salzes des Säureanhydrids schon bei 190°. Wird der in A. aufgeschwemmte Rückstand durch H_2S zers., so erhält man Weinsäure. Zers. man aber durch wenig konz. H_2SO_4, zieht mit A. aus und sättigt mit $BaCO_3$, so liefert das Filtrat beim Verdunsten etwas $Ba_2(H_2C_4O_5)_2$. BERZELIUS (*Pogg.* **47**, (1839) 318). Verliert bei 100° 6.666%, bei 220° noch 4.762%. E. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 23).

b) *Mit Ammoniumnitrat* (?). — Konnte nicht erhalten werden. Verfährt man wie bei der K-Verb., so scheidet sich $Pb(NO_3)_2$ ab. TRAUBE (II, 246).

F. *Blei und Antimon mit den übrigen Metallen.* a) *Mit Kalium.* a[1]) *Bleiantimonkalium.* — Härter und luftbeständiger als Pb-K. Es kann noch Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Sn, Cu, oder es können mehrere dieser Metalle zugesetzt werden. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (*D. R.-P.* 339640, 5. 10. 1915).

a[2]) *Kaliumbleisulfantimonit.* $KPbSbS_3$. — Aus konz. K_3SbS_3-Lsg. durch Bleisalze. Schnelles Absaugen und Waschen an der Pumpe, Pressen zwischen Papier und vollständiges Trocknen in H. — Kastanienbraune Kristalle W. zers. in $Pb_3(SbS_3)_2$ und in sich lösendes K_3SbS_3. — Gef. 6.97% K, 45.17 Pb, 24.71 Sb, 21.73 S, Summe 98.58 (ber. 8.46, 44.68, 26.03, 20.82). I. POUGET (*Compt. rend.* **129**, (1899) 103; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 554).

a[3]) *Kaliumnitrat-Antimonylbleitartrat.* $KNO_3,(SbO)_2Pb(H_4C_4O_6)_2$. — Aus der Lsg. von $(SbO)_2Pb(H_4C_4O_6)_2$ in überschüssiger w. KNO_3-Lsg. Auch aus dem stark eingedampften Filtrat von der Darst. des $(SbO)_2Pb(H_4C_4O_6)_2$. TRAUBE (II, 245). — Hexagonale Prismen, trapezoëdrisch-hemiëdrisch, a:c = 1:3.59269. Beobachtet p{10$\bar{1}$0}, c{0001}, o{10$\bar{1}$1}. Die Kristalle bauen sich teils aus zahlreichen zweiachsigen Blättchen auf, teils haben sie faserige Struktur. Kristalle der ersten Art sind bisweilen optisch einachsig in Schnitten unter 45° zur hexagonalen Vertikalachse. TRAUBE (II, 246, 261). a:c = 1:3.3181; Symmetrieklasse λ^6 (nicht $\lambda^6 6L^2$). Die scheinbar einfachen Kristalle bestehen aus je acht. (In den Bechnungen von TRAUBE viele Fehler.) B. KARANDÉEFF (*Bull. soc. natur. Moscou* **1904**, 135; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 71). Aus der wss. Lsg. krist. die Einzelbestandteile. TRAUBE (II, 245). — Gef. 4.02% K, 27.34 Sb, 23.86 Pb (ber. 4.44, 27.76, 23.44). TRAUBE (II, 246).

b) *Mit Lithium. Legierung.* — $SbLi_3$ löst sich in Pb, ohne daß dieses seine Hämmerbarkeit und geringe Härte verliert; u. Mk. erscheinen im Pb dunklere Stellen, die durch W. schnell zerstört werden. P. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 259).

c) *Mit Natrium. Bleiantimonnatrium.* — Man setzt zu 15 T. geschm. Sb 1000 Pb, dann 1 Na und rührt kräftig. H. E. LACROIX (*Metall.* 3, (1906) 609). — Sb macht Pb-Na härter und luftbeständiger. HANEMANN u. STOCKMEYER. Na vermindert wesentlich die Sprödigkeit von Pb-Sb. Eine Legierung aus 100 T. Pb, 1.5 bis 5 Sb und 0.1 bis 0.5 Na besitzt die Vorzüge des Pb und ist weit zäher und dehnbarer. SOC. ROUTIN & MOURAILLE (*D. R.-P.* 160994, 16. 12. 1903). Na macht Pb-Sb fester, besser walzbar und widerstandsfähiger [?] gegen Angriff. Die Legierung aus 1000 T. Pb, 15 Sb und 1 Na ist doppelt so fest wie Pb, läßt sich bequem zu Röhren pressen, zu sehr dünnem Blech walzen und zu sehr feinem Draht ziehen. LACROIX.

d) *Mit Baryum. Kaliumnitrat-Baryumantimonylbleitartrat.* — *Mischkristalle* $5[KNO_3,Ba(SbO)_2(H_4C_4O_6)_2]$, $3[KNO_3,(SbO)_2Pb(H_4C_4O_6)_2]$ zeigen keine Pyramidenflächen, verhalten sich optisch ähnlich der Ba-Verb. TRAUBE (II, 250, 261).

e) *Calciumbleiantimonat.* — Im wesentlichen. — $(Ca,Pb)_{15}Sb_8O_{35}$. — Die eine Art *Monimolit* von Pajsberg [über die andere s. S. 699] bildet braungrüne reguläre Kristalle, {111} mit {311}, gelbgrün durchscheinend, Pulver strohgelb; Bruch klein-muschelig mit Fettglanz; D. 6.5792; Härte 6. H reduziert unvollständig. Unl. in schm. Alkalien und in Säuren. — Gef. 9.70 % CaO, 42.74 PbO, 40.51 Sb_2O_5; mit 5.38 FeO u. a. Summe 99.84. G. FLINK (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **12**, II, 2; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 403).

f) *Mit Aluminium. Legierung.* — Längeres Stehen der Schmelze von Pb, Sb und Al bei 850° bis 900° führt zur Sonderung in zwei Schichten, wenn der Gehalt an Sb nicht über 30 bis 40 % der ganzen M. ausmacht. Ueberwiegt Sb das Al genügend, so scheidet sich beim ruhigen Stehen eine feste M., wahrscheinlich AlSb ab, wodurch die unterste und oberste Schicht der Schmelze eine abnorme Zus. erhalten. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **55**, (1894) 130). Mit steigender Temp. wird die für die Gleichförmigkeit zulässige Menge Sb herabgesetzt. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1018).

g) *Mit Silicium. Bleisilikatantimonat* (?). — Nach der qualitativen Prüfung natürlich als *Arequipit.* — Honiggelb, von muschligem Bruch, Härte fast die des Feldspaths. A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou*, Paris 1878; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 632). — Bleiantimonat färbt Bleigläser nicht gelb. L. SPRINGER (*Sprechsaal* **48**, (1915) 221).

h) *Mit Arsen.* h[1]) *Legierungen.* — Im geätzten Schliff zeigt eine Legierung aus 70 % Pb, 25 Sb, 5 As u. Mk. kugelige Kristalle mit sehr dünnen Schalen und unbestimmten Kristallen an der Oberfläche. Zusatz der gleichen Menge Pb zur Schmelze macht die Kristalle kubisch. J. E. STEAD u. L. J. SPENCER (*Engng.* **1919**, Nr. 2811, 663; *Z. Met.* **12**, (1920) 140). — *Flintenschrot* enthält bis 2 % Sb und 2 % As. M. v. SCHWARZ (*Legierungen*, Stuttgart **1920**, 89). — In *Geschossen* mit 8 bis 14 % Sb und 1 bis 3 As wirkt As nicht giftig auf die Wunden. L. LEWIN (*Z. ges. Schieß.* **13**, (1918) 38; *C.-B.* **1919**, I, 769).

h[2]) *Bleisulfarsenitantimonit.* $5PbS,(As,Sb)_2S_3$. — Diese Zus. haben die identischen Mineralien *Kilbrickenit* und *Geokronit* [S. 701]. — Es sind bleigraue derbe M.M. Die unvollkommene Spaltbarkeit bringt feine Streifung in zwei zueinander rechtwinkligen Richtungen hervor. Härte 3; $D.^{21}$ 6.45. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **13**, (1902) 186; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 100). — *Geokronit* bildet rhombische Prismen. 0.6145 : 1 : 0.6797. Nach der a-Achse ausgebildete Prismen von k {011}, d {021}, j {032}, am Ende m {110}, h {112} und andere Pyramiden. $(110):(1\bar{1}0) = 63^\circ 8^1/_2'$; $(011):(001) = 34^\circ 12'$; $(021):(001) = 53^\circ 40'$; $(032):(001) = 45^\circ 33'$; $(112):(001) = 32^\circ 59'$. Isomorph mit Stephanit $(5Ag_2S,Sb_2S_3)$. Unebener Bruch. G. d'ACHIARDI (*Atti soc. Tosc.* **18**, (1900) 3; *N. Jahrb. Miner.* **1902**, II, 19; *Z. Kryst.* **35**, (1902) 516). Vgl. a. HINTZE (*Handb. Miner.* 1904, I, **1**, 1163). Meist licht bleigraue, schwarz anlaufende M.M. D. 6.43 bis 6.54. Härte 2 bis 3. Schm. leicht vor dem Lötrohr. — Spez. Wärme des dichten (aus Falun) 0.0659. P. E. W. ØBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1885**, No. 8, 43; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 622).

		Svanberg.		Guillemain.		Kerndt.	D'Achiardi.	Prior.
Pb	69.62	66.45	68.97	68.84	66.55	66.54	70.02	68.49
As	5.05	4.70	4.49	4.59	4.72	4.72	4.47	4.59
Sb	8.07	9.58	9.20	9.34	9.69	9.68	7.78	9.13
S	17.26	16.26	17.23	17.02	17.32	17.32	17.57	17.20
Pb_5AsSbS_8	100.00	99.04	99.89	99.79	101.17	101.14	99.84	99.41

Geokronit von Sala; die Summe einschließlich 0.11% Zn, 0.42 Fe, 1.52 Cu, Spur Bi und Ag. Svanberg (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1839, 184; *Pogg.* 51, (1840) 535). — Von Sala, dunkel stahlgrau, sehr spröde, von unebenem Bruch. Guillemain (35). — Aus dem Val di Castello, Toskana; Summe mit 1.73% Fe, 1.15 Cu, Kerndt (*Pogg.* 65, (1845) 302); Mittel aus 4 Bestt. D'Achiardi. — „Kilbrickenit" aus Irland. Prior.

Rathit des Binnentals und *Zinckenit* vom Red Mountain enthalten As neben Sb. [Siehe S. 681 u. S. 707.]

h[3]) *Bleichloridarsenitantimonit.* — S. *Pleonektit*, S. 689.

Blei und Tellur.

A. *Tellurblei. Bleitelluride.* a) *Allgemeines.* α) *Herstellung.* — Beide Metalle schm. leicht zusammen. [Aeltere Angabe.] Man trägt in geschm. Pb (Porzellantiegel) unter einer Holzkohlendecke gekörntes Te (2 bis 5% mehr als die ber. Menge) ein, rührt, erhitzt noch einige Min. und läßt in der rußenden Bunsenflamme abkühlen. Immer entw. sich Licht und Wärme und erstarrt die Schmelze zu einem Kuchen von PbTe, der zuweilen nur mit dem Gebläse geschm. werden kann. H. Fay u. C. B. Gillson (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, Nov. 1901; *Am. Chem. J.* 27, (1902) 88). Im Hartglastiegel im H-Strom. W. Haken (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 298). Geschm. Pb vereinigt sich begierig mit Te unter bedeutendem Erhitzen und Leuchten. N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 13; *Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 12). [S. a. unter b).] — Fügt man zu geschm. Te wachsende Mengen Pb, so gehen unter Verschlacken eines Teils etwas mehr als 0.2% in Lsg. Das Te desoxydiert, sodaß die Oberfläche von stark rotwarmem Pb blank bleibt. M. Dreifuss (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 100).

β) *Das System.* — Nach der thermischen Analyse und der Mikrostruktur enthalten alle Legierungen die Verb. PbTe (917°, 38.03% Te), auf deren B. die Licht- und Wärmeentw. und das schnelle Ansteigen des Erstarrungspunktes des Pb deuten. Sie bildet ein Eutektikum mit 78.50% Te bei 400°, während mit Pb vielleicht isomorphe Mischungen entstehen. Fay u. Gillson (94). Die Temp. der beginnenden Erstarrung des Pb steigt auf Zusatz von Te zunächst schnell bis 860° bei 50 At.-% Te (Verb. PbTe), sinkt dann regelmäßig bis auf 403° bei 89 At.-% Te (Eutektikum mit 9.7 At.-% Te) und steigt schließlich auf 452°, den Schmp. des Te. Zwischen 0 und 50 At.-% Te besteht die Schmelze aus einem homogenen Gemenge von Pb und PbTe. H. Pélabon (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17, (1909) 557). — Der Verb. PbTe entspricht eine niedrigste Thermo-EMK. (—70 Mikrovolt). Haken (330). — Nach der Potentialkurve besteht ebenfalls PbTe, das mit Pb feste Lsgg. von beschränkter Konz., mit Te keine bildet. Puschin.

γ) *Eigenschaften.* — Grau; kristallinisch. Bruch feinkörnig. Von etwa 50 At.-% Te ab spröde. Puschin. Beim Aetzen der polierten Flächen mit sehr verd. h. HNO_3 erscheint u. Mk. Pb hell, PbTe in dunkeln körnigen Kristalliten, das Eutektikum in bekannter Art. Fay u. Gillson (93). PbTe hat etwa dasselbe spez. Gew. wie das Eutektikum, aber ein viel kleineres als Pb, sodaß die entsprechenden Legierungen ausgesprochen seigern. Die Härte steigt mit

dem Te-Gehalt. Ueber 50% Te sehr brüchig. FAY u. GILLSON (94, 95). — Temp. der beginnenden Erstarrung nach FAY u. GILLSON (91):

%Te	0	6.00	8.70	12.50	18.60	23.60	27.80	38.03	45.90	56.30	64.10	72.80	78.50	83.00	94.40	100
t°	322	665	695	743	775	805	859	917	828	656	550	445	400	427	433	446

— Das Potential des Pb gegen $PbTe_x$ in n. $Pb(NO_3)_2$ bleibt zunächst, so lange die Legierungen unverändertes Pb enthalten, Null, ist bei 33 At.-% Te schon sehr deutlich, sinkt allmählich bis 50 At.-% und bleibt dann bis nahe an 100% ungeändert. Im einzelnen:

At.-% Te	15	17	33	46	48	50	53	66	80	100
Millivolt	0	—1	50	176	310	482	492	485	485	585

Die festen Lsgg. PbTe-Pb geben das Potential erst allmählich; es wird nach 24 Stdn. annähernd konstant. PUSCHIN. — Beim Erhitzen im Cl-Strom nahe dem Schmp. des $PbCl_2$ kann das $TeCl_4$ vollständig abdest. werden. FAY u. GILLSON (90).

b) PbTe. α) *Natürlich.* — *Tellurblei* oder *Altait.* — Zinnweiße, gelblich anlaufende Hexaeder, G. ROSE; auch dunkelgraue Oktaeder mit Würfel. EAKLE. Meist derb, nach den Flächen des Würfels unvollkommen spaltbar; zu feinem Pulver zerreiblich. Härte 3 bis 3.5. D. 8.159. Ziemlich spröde. Färbt auf Kohle die Lötrohrflamme blau; schm. in der inneren Flamme zu einer Kugel, die immer kleiner wird, bis ein Silberkorn übrig bleibt. Dieses ist mit einem inneren Ring von verflüchtigtem und wieder niedergeschlagenem PbTe umgeben, und mit einem äußeren braungelben, der die darauf gerichtete Lötrohrflamme blau färbt und dabei verschwindet. In der äußeren Flamme ist der metallische Beschlag geringer, der gelbbraune bedeutender. Beim Schm. im offenen Glasrohr bildet sich rund um die Probe ein Ring von weißen Tropfen; der Dampf liefert ein weißes Sublimat (TeO_2), das sich beim Erhitzen zu Tropfen zusammenzieht. L. in k. HNO_3, schneller in heißer. G. ROSE (*Pogg.* **18**, (1830) 68).

		G. ROSE.	GENTH. I.		GENTH. II.	SHARWOOD.
Pb	61.60	60.35	60.71	60.22	60.53	65.0
Te	38.40	38.37	38.31	37.99	37.51	32.5
PbTe	100.00	100.00	99.45	99.90	99.74	97.5

Natürliches aus Grube Sawodinskoi im Altai, Summe mit 1.28% Ag, G. ROSE; I. aus der Stanislaus-Grube (Kalifornien), Summe mit 1.17 Ag, 0.26 Au, F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 306); II. aus der Red Cloud-Grube in Colorado, D. 8.060; die Summe der ersten Probe mit 0.15 Zn, 0.48 Fe, 0.06 Cu, 0.62 Ag, 0.19 Au, 0.19 SiO_2; die der zweiten mit 0.04 Zn, 0.33 Fe, 0.06 Cu, 0.79 Ag, 0.16 Au, 0.32 SiO_2. F. A. GENTH (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 355). — Außer obigen Bestandsteilen nach W. J. SHARWOOD Spuren bis 0.1% Ag und Spur Fe in dunkelgrauen Oktaedern des Altaits von Sawmill Flat, Tuolumne Co., Cal. A. S. EAKLE (*Bull. Dept. Geol. Univ. Cal.* 2, (1901) Nr. 10, 315; *Z. Kryst.* **37**, (1903) 85). — Zinnweißer derber Altait (wohl mit 8.24% Te und 3.62 Hessit) vom Lakeview Claim im Yale-Bezirk, Brit. Columbia, $D.^{11.5}$ 8.081, enthält (Mittel aus 2 Analysen) 49.72 Pb, 39.57 Te, Summe 99.86 einschließlich 0.63 Fe, 2.09 Ag, 0.01 Au, 7.84 SiO_2. G. C. HOFFMANN (*Ann. Rep. Geol. Surv. Canada for 1895*, 8, (1897); *Z. Kryst.* **31**, (1899) 289).

β) *Künstlich.* — 1. Aus den Bestandteilen. [S. a. unter a).] Unter Luftabschluß entsteht (ähnlich wie bei PbSe [S. 315]) ein inniges Gemenge, das gegen 500° heftig spratzt und sofort fest wird. MARGOTTET (291). Die Verb. bildet sich unter lebhaftem Aufleuchten und erstarrt dann sofort zu einer grauen spröden M., die erst durch starke Erhöhung der Temp. wieder geschm. werden kann. HAKEN (329). Die Darst. ist wohl entsprechend der des $PbNa_2$ [S. 563] möglich. VOURNASOS. Krist. durch Erhitzen von Pb in Te-Dampf (N-Strom). Bildungswärme aus der Lösungswärme in Br-W. (bezogen auf kristallinisches Te und die feste Verb.) 11.429 WE., CH. FABRE (*Compt. rend.* **105**, (1887) 280; *Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 119); ber. aus der des $PbCl_2$ 14. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 199). — 2. Aus c) im H-Strom beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung. Kristallinisch. Rückstand gef. 78.57% (ber. 78.03). CH. A. TIBBALS JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 909). — Schm. über Rotglut, verflüchtigt sich bei heller und gibt dabei, wenn man die Dämpfe durch ein chem.

unwirksames Gas in die k. Teile des Porzellanrohrs befördert, weiße, schwach gelbliche, lebhaft metallglänzende Würfel (bis 5 mm Seitenlänge) mit drei rechtwinkligen Spaltflächen, die wie bei Bi zusammengewachsen sind. MARGOTTET (292). — Potential gegen Pb unter a, γ). — Ll. in Br und Br-W. unter Entw. von 104.76 WE. FABRE. — Gef. in den bei lebhafter Rotglut erhaltenen Kristallen 61.37% Pb, 37.96 Te, Summe 99.33 (ber. 61.60, 38.40). MARGOTTET.

c) $Pb_2Te_3,4H_2O$. — Aus saurer $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch Na_4Te_3-Lsg. Man wäscht unter Ausschluß der Luft mit h. abgekochtem W. durch Dekantieren, saugt in H ab, trocknet weiter durch Ueberleiten von H und im Vakuumexsikkator über P_2O_5. — Schwarz. Luftbeständig. HNO_3 oxydiert schnell. H_2SO_4 und HCl greifen nicht an. — Gef. 48.21% Pb, 43.74 Te, 7.70 H_2O (ber. 48.65, 44.06, 8.29). TIBBALS.

B. *Blei, Tellur und Sauerstoff.* B[1]. *Bleitellurite.* a) *Basisch.* — Aus Bleiessig und K_2TeO_3. — Voluminöser durchscheinender etwas l. Nd. BERZELIUS (*Lehrb.* 1856, III, 749).

b) *Normal.* $PbTeO_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Erhitzen von β). — Gelb. Schm. zu einer durchscheinenden M. Auf Kohle unter schwachem Verpuffen zu PbTe reduziert. — Gef. 57.8% Pb (ber. 58.22). BERZELIUS.

β) *Mit* $^2/_3$ *Mol.* H_2O. — Bei BERZELIUS keine Angabe des H_2O-Gehalts. — Fällen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit K_2TeO_3, BERZELIUS, von $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2TeO_3. Nitrate sind aus dem Nd. nicht allzuschwer zu entfernen. V. LENHER u. E. WOLSENSKY (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 729). — Weißer Nd. BERZELIUS. Weiße Flocken. Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft auf 440° bis 470° langsamer als Na_2TeO_3. LENHER u. WOLSENSKY (732). Ll. in Säuren. BERZELIUS. — Gef. 52.09% Pb, 32.26 Te, 3.20 H_2O (ber. 52.45, 32.35, 3.04). LENHER u. WOLSENSKY.

B.[2] *Bleitellurate.* a) *Basisch.* — K_2TeO_4 gibt mit Bleiessig einen weißen voluminösen, schwer zu waschenden Nd.; nicht völlig unl. in Wasser. BERZELIUS.

b) $PbTeO_4$. — *Natürlich* in den Gruben von Condoriaco, Provinz Coquimbo, Chile, als hellgelbe amorphe Teile auf Hessit und in seinen Poren sowie in der Gangart. DOMEYKO (*Compt. rend.* 81, (1875) 632). — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch K_2TeO_4 als weißer Nd.; etwas l. in Wasser. BERZELIUS. — Gef. auf 33 mg PbO, 15 mg Te; etwas zu viel Pb infolge beigemengtem $PbSO_4$. DOMEYKO.

c) $PbO,2TeO_3$. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch die K- oder Na-Verb. Leichter l. in W. als b). BERZELIUS.

d) $PbO,4TeO_3$. — Durch die entsprechende K- oder Na-Verb. — Beim Glühen gelb, beim Erkalten wieder weiß. Ziemlich l. in W. L., auch nach dem Glühen, in verd. HNO_3. Weniger l. in Essigsäure. Die Lsg. hinterläßt beim Verdunsten die Verb. als weißes Pulver. BERZELIUS.

C. *Blei, Tellur und Stickstoff. Bleinitrattellurat* [?]. — Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ und H_2TeO_4. — Weißer pulvriger Nd. OPPENHEIM (*Ueber das Te, Dissert., Göttingen* 1857, 22).

D. *Blei, Tellur und Schwefel. Bleisulfotellurit.* — Der braune Nd. wird beim Trocknen schwarz, gibt beim Glühen in der Retorte W. ab und hinterläßt einen grauen metallglänzenden Rückstand. BERZELIUS.

E. *Cäsiumtellurbleichlorid.* — *Mischkristalle.* — Aus Lsgg. mit Cs_2TeCl_6 und Cs_2PbCl_6, die beide hellgelb sind, krist. keine Tripelsalze, sondern orangerote isomorphe Mischungen. Diese Farbe tritt nicht beim Mischen kleiner

Kristalle der trocknen Salze oder unter HCl auf. H. L. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 33, (1912) 103).

F. *Blei-Tellur-Antimon.* — Rührt man in geschm. Sb zunächst Te, dann kleine Stücke Pb-Sb mit steigendem Pb-Gehalt, zuletzt reines Pb ein, so weisen die Legierungen neben 12.5% Sb 2.6 Te auf. — Härte und Druckfestigkeit sind wenig verschieden von denen des Pb-Sb. Umschm. verflüchtigt Te in wesentlichen Mengen. Günstiger als Te wirkt Sn. M. DREIFUSS (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 100).

Blei und Wismut.

A. *Wismutblei.* A.[1] *Allgemeines.* a) *Herstellung.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht in jedem Verhältnis. [Alte Angabe.] Man schm. sie im Tiegel unter Aufleiten eines Gasstroms, kühlt sehr schnell und schm. mehrmals um. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 22). Wird unter Paraffin oder in einem neutralen Gas geschm., so ist der Abbrand, auch bei den Bi-reichen Legierungen, sehr gering. Da durch schlechtes Mischen leicht Konz.-Unterschiede eintreten können, zerschlägt man die Legierung in kleine Stücke und schm. sie wieder unter gutem Rühren ein. Trotz dieses Umschm. und trotzdem Pb und Bi im fl. Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, treten bei der Herst. von Drähten Abweichungen bis zu 3% gegen die ursprüngliche Schmelze auf. W. HEROLD (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 138). Man rührt in eben schm. Bi zusammengerolltes Bleiblech. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 464). — B. von Pb-Bi in Bleitafeln, die vor dem Gießen überhitzt worden sind: H. ENDEMANN (*Am. Chemist* 6, 457; *J. B.* 1876, 257). — Zur Herst. von Drähten saugt man die Legierungen in vorgewärmte Röhren aus Kaliglas, die innen mit Ruß überzogen sind, ein. HEROLD (137). [Gießen unter Graphit und unter CO_2 s. unter c).] — Die festen Metalle bilden schon bei 220° Legierungen. [Weiteres unter b).] W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74).

b) *Das System.* — Einzelheiten dazu unter c). — Die Schmelzen entmischen sich auch bei längerm Stehen nicht. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). — Die *Erstarrungspunktkurve* besteht aus zwei von den Erstarrungspunkten der Bestandteile ziemlich regelmäßig abfallenden Aesten, die sich schneiden im eutektischen Punkt bei 56.5% Bi und 124.3° bis 124.8°, W. E. BARLOW (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1394; *Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 184); bei 57° Bi und 124°, A. W. KAPP (*Ueber vollständ. Gefrierpunktkurven binär. Metallleg., Dissert., Königsberg* 1901, 46, 62 und Tafel; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 771); bei 56.6% Bi und 125°. CHARPY (*Contrib. à l'étude des alliages,* Paris 1901, 220). Das Eutektikum entspricht Pb_3Bi_4 (Schmp. 127°, Erstarrungspunkt 125°), D. MAZZOTTO (*Mem. Ist. Lomb.* 16, (1886); *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 232), der Formel Pb_9Bi_{11} (gef. [von andern] 55.00% Bi, ber. 55.11), wie sich überhaupt die Zus. der meisten Eutektika durch einfache Formeln ausdrücken läßt. A. GORBOW (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1241; *C.-B.* 1910, I, 712). Das Eutektikum liegt [wie früher angegeben] bei 56% Bi und 125°, MAZZOTTO (*N. Cim.* [5] 18, (1909) 180 [II]); M. WAEHLERT (*Met.* 1920, 231); bei 56.5% Bi, LUDWIK (173); bei 9 T. Pb : 11 Bi und etwa 132° (Unterkühlungstemp. 127°). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100). Die bei 122.7° schm. eutektische Legierung mit 55.58% Bi wird rein erhalten, wenn man etwa $^1/_4$ der Schmelze bei 122.7° erstarren läßt und den fl. gebliebenen (reinen) Anteil abgießt. GUTHRIE. Beim Mischen der fl. Bestandteile tritt eine erhebliche Wärmeentw. auf [Verbb.?]. PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, (1848) 129); MAZZOTTO

(II). Anzeichen einer B. oder Spaltung von Mischkristallen, die nach Barlow das Eutektikum zusammensetzen, sind nicht zu erkennen. G. Tammann [mit H. Schimpff] (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 595). Die Sättigungskonz. der festen Lsgg. von Bi in Pb scheint im Gleichgewicht bei der eutektischen Temp. (124.6°) bei 30 bis 35% Bi, bei gewöhnlicher Temp. erheblich niedriger zu liegen. P. Ludwik (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 173). Als Endpunkte der eutektischen Horizontalen beim Gleichgew. sind am wahrscheinlichsten 14 und 65% Pb [auch Herold (134)]. Auf der Pb-Seite entmischen sich die β-Kristalle bei der Abkühlung von 124.6° auf etwa 20° sehr erheblich. Vielleicht ist die Aenderung der Mischkristallkonz. über 75° stärker als bei tiefen Tempp. K. Bornemann (*Metall.* 8, (1911) 360). Die Grenzen der Mischbarkeit in festem Zustande liegen auf der Bleiseite bei etwa 30% Bi, Wiedemann (1883), 31 bis 32%, Barlow, 33 bis 34%, Kapp, 35 bis 36%, Mazzotto; auf der Bi-Seite bei etwa 11% Pb, Barlow, 4 bis 5, Kapp, 0 bis 2. Mazzotto. Die geringe At.-Erniedrigung des Schmp. des Pb durch wenig Bi nach Heycock u. Neville, sowie das Fehlen eines 2. Erstarrungspunktes bei der Legierung mit 30% Bi nach Wiedemann und nach Kapp machen die B. einer festen Lsg. sehr wahrscheinlich. A. Stoffel (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 150). Mischkristalle liegen bei 38 bis 100% Bi vor, Mazzotto; bei je etwa 10% Bi und Blei. E. S. Shepherd (*J. Phys. Chem.* 6, (1902) 519). In festem Pb lösen sich bis 35 At.-% Bi. Kurnakow u. Puschin bei Puschin. Die Lage der beiden Solidusäste und die Umwandlungen [über diese s. a. weiter unten beim spez. Vol.] im festen Zustande können durch die thermische Analyse nicht festgestellt werden, da keine Haltepunkte vorhanden sind. Im Bi kommt die α- und die β-Art gleichzeitig vor. Herold (132). Rk. zwischen Pb und Bi im Kristallzustande ist weder thermisch noch mkr. nachweisbar, Tammann; Umformung im festen Zustande (wie bei Pb-Sn) nicht merklich. D. Mazzotto (*Intern. Z. Met.* 1, (1911) 346). Die Metalle diffundieren schon unter dem Schmp. in einander. Drückt man einen Zylinder aus Bi auf einen aus Pb mit frisch hergestellten fettfreien vollständig ebenen Flächen, so fließen sie in 7 Stdn. bei 220° ziemlich gleichmäßig unter B. einer Legierung zusammen. Spring (74, 75).

Die *metallographische Unters.* ergibt die Grenze der festen Lsg. des Bi im Pb zwischen 15 und 20% Bi, die des Pb im Bi zwischen 0.2 und 0.5% Pb, den Endpunkt der Eutektikalen auf der Pb-Seite bei 40% Bi. Herold (150, 151). Die Feststellung der Lage der beiden Solidusäste führte zu keinem einwandfreien Ergebnis. Herold (152). Zum Aetzen der Legierungen mit 0 bis 50% Bi ist eine 5%ige Lsg. von Essigsäure in Amylalkohol, der mit 50 bis 100% Bi eine 5- bis 10%ige Lsg. von HNO_3 in Amylalkohol geeignet. Auch $NiSO_4$-Lsg. ist verwendbar. Herold (148). C. H. Desh (*Metallography*, Tafel II D) gibt das Bild einer eutektischen Legierung, Guillet (*Étude industr. des alliages mét.*, Text 847, Album Nr. 329 bis 332) 4 Bilder von Legierungen mit 45, 55, 60 u. 70% Bi. — Die Ausdehnungen beim Schm. [s. Nachtrag zu c, β)] deuten auf eine Verb. zwischen PbBi und $PbBi_2$ (Schmp. etwa 125°). E. Wiedemann (*Wied. Ann.* 20, (1883) 241). — Aus den *spez. Geww.* nach Carty, viel deutlicher aus den Knicken in der Kurve der *spez. Vol.*, folgt, daß jedes Metall bis zu 10 Mol.-% des andern in fester Lsg. aufnehmen kann. Herold (135). Abweichungen der gef. spez. Vol. von den ber. sind [vgl. dagegen E. Maey (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 299 [I])] durch Entstehen fester Lsgg. zu erklären. E. Maey (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 216 [II]). Das spez. Vol. sinkt bei 33 At.-% Bi von 1.00437 bei 75° auf 1.00335 bei 80°, wohl weil nach schnellem Kühlen auf 75° Gleichgew. nicht erreicht wurde, also bei gewöhnlicher Temp. Pb und Bi neben einander bestehen bleiben, während beim Erwärmen das Gleichgew. bald eintritt und dadurch das Vol. sich verkleinert. Shepherd. Die Ursache der Erscheinung kann eine Verschiebung der Grenze der festen Lsg., Stoffel (151), das Auftreten einer intermediären Kristallart sein. W. Guertler (*Metallographie*, Berlin 1912, I, 549). — Die *Härte* steigt bis etwa 16% Bi stark, dann allmählicher an (Wendepunkt etwa bei der eutektischen Konz.) und fällt zwischen 95 und 99% Bi stark ab. Herold (144). — Der Höchst-

wert der *spez. Wärme* bei 45 oder 50% Bi und ihre größte Abweichung von dem nach der Mischungsregel ber. Werte erklären sich vielleicht dadurch, daß hier eine Verb. oder ein Eutektikum vorliegt. O. RICHTER (*Ann. Phys.* [4] 42, (1913) 793 [II]). — Die *Thermokräfte* nach BATTELLI ergeben eine feste Lsg. von etwa 10 Vol.-% Pb in Bi und mech. Gemenge dieser mit Blei. W. BRONIEWSKI (*Rev. Mét.* 7, (1910) 352).

Nach der *elektrischen Leitfähigkeit* sind die Legierungen Lsgg. des einen Metalls im andern. Die Wendepunkte der Kurve entsprachen keinen Verbb. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 195, 196). Die beiden Knicke deuten auf gesättigte Mischkristalle. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 404, 408, 430). Die Verminderung der el. Leitfähigkeit beim Lösen von Pb (namentlich wenig) in Bi und die Vergrößerung des Verhältnisses der thermischen zur el. sind auf B. von Mischkristallen zurückzuführen. R. SCHENCK (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 264). Der mit Bi gesättigte Pb-Mischkristall hat 14 Vol.-% Bi, SCHULZE; 32. MATTHIESSEN. [S. a. GUERTLER (411).] Von den aus den Messungen von SCHULZE sich ergebenden Mischbarkeiten in festem Zustande bei 25 und 96% Bi ist die Grenze auf der Bleiseite wegen der wenigen Bestt. nicht sicher. HEROLD (135). Nach der Kurve der el. Leitfähigkeit der auf 123° angelassenen Legierungen bei 0°, die den für ein System von zwei festen Lsgg. mit dazwischen liegendem Eutektikum eigentümlichen Verlauf zeigt, liegt die Grenze der festen Lsg. des Bi im Pb für 0° bei 17.5 bis 18.5 Vol.-% Bi, die des Pb im Bi bei etwa 1.5 Pb; für 123° bei 40 bzw. 0 bis 1.6. HEROLD (142). Aus den (auf Ohm umgerechneten) Leitfähigkeiten nach MATTHIESSEN würde dagegen folgen, daß Pb bis 10 Vol.-% Bi und Bi bis 2 Vol.-% Pb bei 20° in fester Lsg. aufnehmen kann. HEROLD (135). — Aus dem Verlauf der *Potentiale* folgt, daß feste Lsgg. mit 0 bis 10 und 90 bis 100% Bi bestehen und dazwischen ein Eutektikum liegt, E. S. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* 7, (1903) 15 [II]); daß nur auf der Bi-Seite feste Lsgg. vorhanden sind. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* **1908**, I, 108).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die einzelnen Legierungen s. unter A.[2] — Die Formeln im folgenden bezeichnen keine Verbb., sondern geben nur die Zus. an.

α) *Mechanische Eigenschaften.* — Pb_3Bi_2 ist grauweiß, kristallinisch, A. RICHE (*Compt. rend.* 55, (1862) 143); PbBi von der Farbe des Bi, blättrig, MUSCHENBROEK, hell bleigrau, von dichtem Korn, MARX (*Schw.* 58, (1830) 463); $PbBi_2$ von kristallinischem grobkörnigem Bruch, MARX, weiß und spröde, TH. THOMSON (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 1, (1841/4) 77; *Verh. Ver. Gewerbfl.* 27, (1848) 45; *J. B.* **1847/48**, 1040); $PbBi_3$ von blättrigem Bruch, MARX; $PbBi_4$ weiß und spröde, THOMSON; $PbBi_8$ antimonfarben, großblättrig. MARX. — *Spezifische Gewichte* und Volumina: Die Legierungen nehmen meist ein kleineres Vol. ein als die Einzelmetalle. MATTHIESSEN. D. für PbBi 10.7097, MUSCHENBROEK; $PbBi_2$ 10.831, $PbBi_4$ 10.509. THOMSON. Die D. nimmt mit steigendem Gehalt an Bi ungleichmäßig ab. Sie beträgt nach M. CARTY bei MATTHIESSEN (34) ($D.^{14}_{0}$ des Pb 11.376, $D.^{12}_{0}$ des Bi 9.823; Pb = 207.4, Bi = 208):

Zus.	t°	$D.^{t}_{0}$ gef.	$D.^{t}_{0}$ ber.	Zus.	t°	$D.^{t}_{0}$ gef.	$D.^{t}_{0}$ ber.
$Pb_{50}Bi$	23.0	11.331	11.340	$PbBi_8$	10.7	10.048	9.974
$Pb_{12}Bi$	22.5	11.280	11.238	$PbBi_{12}$	15.0	9.973	9.927
Pb_8Bi	20.2	11.196	11.083	$PbBi_{16}$	21.1	9.934	9.902
Pb_4Bi	20.8	11.188	11.026	$PbBi_{20}$	19.5	9.893	9.887
Pb_3Bi	14.8	11.161	10.942	$PbBi_{24}$	20.6	9.887	9.877
Pb_2Bi	12.7	11.141	10.805	$PbBi_{40}$	21.3	9.850	9.856
PbBi	14.9	10.956	10.541	$PbBi_{48}$	21.6	9.845	9.850
$PbBi_2$	14.0	10.538	10.290	$PbBi_{60}$	21.7	9.844	9.845
$PbBi_4$	12.5	10.235	10.098				

D.[18] nach RICHE (D. des Pb = 11.364, des Bi = 9.830):

Pb_7Bi_2	11.235	Pb_3Bi_2	11.108
Pb_6Bi_2	11.225	Pb_5Bi_4	11.038
Pb_5Bi_2	11.209	PbBi	10.931
Pb_4Bi_2	11.194	$PbBi_2$	10.519
Pb_7Bi_4	11.166	$PbBi_4$	10.232

Die spez. Geww. nach MATTHIESSEN ergeben nach MAEY (I) folgende spez. Vol.:

% Pb	100	92.3	83.3	80.0	75.0	66.6	50	33.4	20.0
v	0.08791	0.08865	0.08932	0.08938	0.08960	0.08976	0.09128	0.09490	0.09770

% Pb	11.2	6.5	4.8	0
v	0.09952	0.10068	0.10092	0.10181

Für 100 bis 66.6 % Pb läßt sich keine lineare Funktion angeben; für 50 bis 0 % Pb ist v = 0.10181 — 0.0002106 p (p = % Pb). Abweichung vom gef. Wert + 0.00007 bis 0.00024. Kontraktion 0.0036 oder 1/25 des Vol. MAEY (I). Sie ist geringer. $D.^{17.5}_{0}$ und spez. Vol. nach MAEY (II):

% Pb	80.3	70.1	63.9	59.8	55.2	52.0	50.0	45.9	40.0	23.9
D.	11.191	11.154	11.061	10.981	10.898	10.868	10.835	10.796	10.677	10.297
v	0.08936	0.08965	0.09040	0.09107	0.09176	0.09201	0.09230	0.09262	0.09366	0.09711

Die *Härte* des Pb steigt durch Bi sehr wenig. Glühen bewirkt fast keine Aenderung. Die Kegeldruckhärte des Pb (5) wird durch Bi (Effikazität 5.45) bei 4% 6.9 bis 7.0 abgeschreckt (7.0 bis 7.2 bei 260° geglüht), 8 % 7.9 bis 8.5 (8.2 bis 8.4), 15 % 9.2 bis 9.3 (bei 210° geglüht 8.7 bis 8.9). LUDWICK (mit K. SCHIMMER) (174, 168). Härte (Brinell) nach HEROLD (144):

% Bi	0	10	13	16	20	30	40	50	60	70	80	90	95	99.5	100
	3.34	5.43	6.03	6.68	6.46	6.17	6.33	7.53	7.98	8.38	9.59	9.33	9.39	6.88	6.55

Die an Pb gesättigten Mischkristalle sind weich und duktil, die an Bi gesättigten hart und spröde. HEROLD (146). — *Festigkeit:* Pb bleibt bei Zusatz von wenig Bi streckbar, wird aber viel zäher. [Alte Angabe.] Pb macht Bi spröder und verringert die Festigkeit eines Drahts bedeutend. Pb bleibt durch verhältnismäßig große Mengen Bi bemerkenswert dehnbar. MATTHIESSEN (201). Die Bi-reichen Legierungen lassen sich (wie Bi) nicht zu Draht ziehen. HEROLD (136). — Elastizität: G. WERTHEIM (*Pogg. Erg.* 2, (1848) 73).

β) Verhalten gegen Wärme. — Die Wärmeleitfähigkeit ist kleiner als die Mischungsregel fordert. Die des Bi wird durch geringe Mengen Pb stark herunter gedrückt, steigt durch größere Mengen bis zu der des Bleis. F. A. SCHULZE (*Ueber das Verhalten einiger Leg. zum Gesetz von Wiedemann u. Franz, Habilitationsschrift; Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 563). Im einzelnen ergibt sich nach SCHULZE die Wärmeleitfähigkeit k^1 der Legierungen aus dem Verhältnis zu der des Bi (k_{Bi}/k^1):

Vol.-% Pb	0.76	1.65	2.69	8.29
k_{Bi}/k^1	1.10	1.58	1.62	1.14
k^1 gef.	0.0173	0.0119	0.0117	0.0166
k^1 ber.	0.0195	0.0199	0.0206	0.0242,

aus dem Verhältnis zu der des Pb (zu 0.080 angenommen) (k_{Pb}/k^1):

Vol.-% Bi	100	99.57	98.47	96.47	91.65	57.70	25.23	5.9
k_{Pb}/k^1	4.30	4.21	6.17	6.20	4.37	2.75	1.71	1.08
k^1 gef.	0.0186	0.0188	0.0129	0.0129	0.0183	0.0291	0.0468	0.0741
k^1 ber.	0.0190	0.0193	0.0199	0.0212	0.0241	0.0448	0.0646	0.0746

— Die spez. Wärme hat bei 45% Bi einen Höchstwert (0.032515 bei 99°), beim Gießen unter CO_2 bei 50%, O. RICHTER (*Unters. der spez. Wärme von*

Legier., Dissert., Marburg 1908; *Ann. Phys.* [4] 39, (1912) 590; *Z. Instrum.* 32, (1912) 177, 234), 0.032448 bei 100°, E. DIPPEL (*Abhäng. der spez. Wärme u. des Schmp. gewisser Legierungen von der therm. Vorgeschichte, Dissert., Marburg* 1910; *Ann. Phys.* [4] 42, (1913) 894), einen niedrigsten Wert bei 7% Bi beim Gießen unter Graphit, während beim Gießen unter CO_2 der Wert höher wird als der nach der Mischungsregel ber. RICHTER. Der Wert des Minimums wächst mit der Abnahme der Temp. vor dem Gießen, RICHTER (II, 790), mit der Abnahme der Abkühlungszeit des Gusses nach dem aus der Mischungsregel folgenden Werte hin: bei langsamer Abkühlung (unter CO_2) 0.030363 (101°), bei mittlerer Zeitdauer (unter Graphit) 0.03044 (106°) [0.030782 bei 99°, RICHTER], bei schneller Abkühlung (unter CO_2) 0.030641 bis 0.030677 (46° bis 100°). Der langsam abgekühlten Legierung entspricht eine schnell abgekühlte nach längerm Altern (25 Stdn. in Xylol, spez. Wärme 0.030495). DIPPEL. Einzelwerte (beim Schm. unter CO_2, Tempp. etwa 100°) nach RICHTER:

% Pb	100	96.5	93	85	60	50	40
gef.	0.031045	0.031124	0.031226	0.031552	0.032213	0.032519	0.032069
ber.		0.031006	0.030967	0.030877	0.030597	0.030485	0.030373

% Pb	15	9	6	3.5	0
gef.	0.030773	0.030457	0.030267	0.030152	0.029925
ber.	0.030093	0.030026	0.029992	0.029964	

Bei etwa 32° ist (unter Graphit gegossen) die spez. Wärme nach RICHTER:

bei % Pb	100	96.5	93	85	50	15	0
	0.030657	0.030610	0.030472	0.030517	0.031858	0.030415	0.029381

Die größere spez. Wärme entspricht dem höhern spez. Gew. RICHTER (II, 785). [Ueber die Abweichungen von der Richarz'schen für feste Elemente aufgestellten Regel s. RICHTER (II).] Spez. Wärme der Legierung mit 50% Bi nach H. SCHIMPFF bei G. TAMMANN (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 595):

bei t°	100 bis 17	17 bis —79	17 bis —190
gef.	0.0322	0.0294	0.0286
ber.	0.0307	0.0289	0.0280

Ein Teil des Unterschieds zwischen den gef. und ber. Werten ist wohl durch die Verschiedenheit der spez. Wärme der kompakten und der fein verteilten Metalle bedingt. TAMMANN. — Schmelzwärme für Pb_3Bi_4 4.74 (ber. 9.55). MAZZOTTO.

Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt [s. a. S. 114] durch geringe Mengen Bi um etwa 3.02 für 1 At.-%; im einzelnen

At.-% Bi	0.229	0.563	1.32	2.36	3.8	4.63
Atomarer Abfall	3.1	3.04	3.02	3.02	2.99	2.96;

der von Bi durch 1 bis 1.8 At.-% Pb um 2.1 im Mittel. Vielleicht bildet sich im Blei Pb_xBi_2 oder auch nur Bi_2. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 910, 896). Erste Haltepunkte beim Erstarren nach BARLOW (183):

Gew.-% Bi	0.0	10.0	20.0	27.0	33.33	40.0	42.85	50.0	55.0	63.5	70.0	75.0	85.0	100.0
At.-% Bi	0.0	9.97	19.94	26.90	33.22	39.88	42.73	49.87	54.88	63.38	69.89	74.91	84.93	100.0
t°	327.0	297.3	260.6	232.6	204.0	177.3	170.6	144.4	126.9	150.5	178.5	198.3	229.4	271.2

Erstarrungspunkte nach HEYCOCK u. NEVILLE, KAPP und nach CHARPY, umger. auf At.-% von STOFFEL (150):

At.-% Pb	100	97.66	95.54	89.98	80.84	70.50	60.14	49.84	39.85	29.57	19.75	10.10	0
t°	326.3	(321)	319.2	312.6	290	265	219	189	144.5	135	170	205	230	268

Pb_3Bi_4 zeigt nur einen Erstarrungspunkt bei 129°. F. RUDBERG (*Pogg.* 71, (1847) 460). Das wahre Eutektikum hat aber etwas mehr Pb (44.42 statt 42.49%) und schm. 6.3° niedriger. [S. unter b).] GUTHRIE (468). PbBi hat außer dem Erstarrungspunkt bei 129° noch einen zweiten bei 146°, $PbBi_2$ bei 143° [vgl. *ds. Handb.* IV, 1, 385]. RUDBERG. Pb_3Bi_2 schm.

zwischen 163° und 171°, Döbereiner (*Schw.* 42, (1824) 182), $PbBi_2$ bei 134.3°, Thomson, Pb_3Bi_9 bei 125.3°, Rudberg, $PbBi_3$ bei 122.4°, Person (*Compt. rend.* 25, (1847) 444), $PbBi_4$ bei 128.2°. Thomson. [Einzelne Erstarrungspunkte s. a. unter Pb, Cd, Bi.] Der Schmp. einer Legierung mit 7% Bi beträgt, wenn sie vor dem Gießen nur wenig über den Schmp. erhitzt worden ist, im Mittel 305°, nach 2 bis 3 Min. langem Erhitzen mit der Bunsenflamme 304°, nach 3stündigem Erhitzen auf 340° (in geschm. KNO_3) 301.5°. Dippel (897). — Beim Erstarren ziehen sich nur die Legierungen $PbBi_4$ (sehr wenig) bis $PbBi_8$ zusammen, Matthiessen; am meisten Pb_8Bi_2. Riche. $PbBi_8$ dehnt sich etwas aus, $PbBi_2$ nicht deutlich, PbBi nicht. Marx.

γ) Magnetische und elektrische Eigenschaften. — Die Konstante des Drehungsmoments im *magnetischen* Felde bei verschiedener Temp. im Mittelpunkt und am Umfang einer Scheibe ist, wenn die des Bi = 1 gesetzt wird, für eine Legierung aus gleichen Teilen (At.) Bi und Pb 0.045, für eine mit 1/3 Bi 0.057. P. Senepa (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 53). — 1 T. Pb : 1 T. Bi ist *thermoelektrisch* etwas stärker negativ als 1 : 3, mehr als 3 : 1. Die erste Legierung steht nahe an Ag, zwischen diesem und Bi; die zweite nahe an Zn, zwischen diesem und Sn; die dritte nahe an Pt, zwischen Sn und diesem. Seebeck (*Pogg.* 6, (1826) 148). Wendepunkte [Verbb.?] in der Stellung treten zwischen 4 : 1 und 3 : 1, 2 : 1 und 3 : 2, 2 : 3 und 1 : 2 ein. 64 : 1 bis 3 : 2 stehen zwischen Sn und Cu sowie Zn, 1 : 1 bis 1 : 4 zwischen Zn und Sn sowie Cu, 1 : 8 zwischen Cu und Sn sowie Pt, 1 : 16 zwischen Pt und Neusilber. Rollmann (*Pogg.* 83, (1851) 77). Unregelmäßigkeiten in der Stellung (gegen Pb) auch bei Battelli (*Atti Ist. Venet.* [6] 5, (1887); *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 269). — Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Thermokraft: G. Spadavecchia (*N. Cim.* [4] 10, (1899) 161); E. van Aubel (*Compt. rend.* 136, 1131; *C.-B.* 1903, I, 1393).

Elektrische Leitfähigkeit bei 0° (L_0), nach 100stündigem Anlassen auf 123° (L'_0) und bei 123° (L_{123}) nach Herold (142):

Vol.-% Bi	0	11.45	13.86	14.28	15.92	18.02	18.47	20.39	22.53	33.26
L_0	4.785	3.439	3.127	2.933	2.835	2.547	2.474	2.554	2.414	1.884
L_0^1	4.674	3.104	3.035	2.977	2.705	2.492	2.393	2.493	2.282	1.787
L_{123}	3.171	2.353	2.289	2.260	2.123	1.956	2.007	1.990	1.832	1.489

Vol.-% Bi	43.68	53.68	73.00	82.31	91.25	93.06	94.90	96.63	98.35	100.00
L_0	1.418	1.161	0.7278	0.5307	0.3896	0.3748	0.3625	0.3446	0.3511	0.7634
L_0^1	1.534	1.209	0.7712	0.5565	0.3790	0.3726	0.3661	0.3682	0.3380	0.7443
L_{123}	1.294	1.118	0.7044	0.5088	0.3693	0.3520	0.3545	0.3424	0.3275	0.5297

El. Leitfähigkeit (hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100) nach Matthiessen mit M. Holzmann (209) [umgerechnet in C.G.S. $\times 10^{-4}$ von Guertler (409), nach der Kurve dort]:

Vol.-% Bi	2.27	8.83	18.85	22.50	27.91	36.74	53.74	69.91	82.29	90.28
Zus. nach	$Pb_{50}Bi$	$Pb_{12}Bi$	Pb_5Bi	Pb_4Bi	Pb_3Bi	Pb_2Bi	PbBi	$PbBi_2$	$PbBi_4$	$PbBi_8$
t°	21.0	24.4	20.9	21.7	21.3	22.5	22.2	19.2	19.9	20.0
Leitf. nach M.	7.03	5.55	4.35	4.02	3.47	2.87	2.09	1.41	0.859	0.521
„ „ G.	4.8	3.8	2.9	2.3	2.1	1.9	1.2	1	0.6	

Vol.-% Bi	93.31	94.89	95.87	96.54	97.01	97.89	98.24	98.59	99.11
Zus. nach	$PbBi_{12}$	$PbBi_{16}$	$PbBi_{20}$	$PbBi_{24}$	$PbBi_{28}$	$PbBi_{40}$	$PbBi_{48}$	$PbBi_{60}$	$PbBi_{90}$
t°	21.5	22.6	21.3	23.5	23.9	24.0	24.1	22.9	21.3
Leitf. nach M.	0.405	0.357	0.313	0.303	0.289	0.271	0.257	0.261	0.270
„ „ G.	0.2			0.1					

Vol.-% Bi	99.39	99.50	99.57	99.66	99.73
Zus. nach	$PbBi_{100}$	$PbBi_{170}$	$PbBi_{200}$	$PbBi_{250}$	$PbBi_{320}$
t°	25.0	25.6	24.8	23.8	25.8
Leitf. nach M.	0.291	0.310	0.428	0.610	0.904

Die ber. Werte sind durchgehend (meist viel) höher. Matthiessen. El. Leitfähigkeit (Ag = 100) für $Pb_{50}Bi$ (2.27 Vol.-% Bi) $8.101 - 0.028027t + 0.00005619t^2$, für Pb_5Bi (18.85 Vol.-% Bi) $4.5576 - 0.010607\,t + 0.00001563\,t^2$. Die der

Bi-reichern Legierungen scheint bei wiederholtem Erhitzen zu-, beim Stehen abzunehmen. So beträgt die von PbBi (53.74 Vol.-% Bi) bei 96.6° 1.8543, nach schnellem Abkühlen bei 16.5° 2.0385, am folgenden Morgen bei 12.5° 2.0348, am dritten Morgen 2.0296, nach einstündigem Erhitzen auf 100° und schnellem Abkühlen bei 12.8° 2.0683, am vierten Morgen bei 10° 2.0275, nach 5stündigem Erhitzen auf 100° und schnellem Abkühlen bei 11.7° 2.0831. $PbBi_8$ (90.28 Vol.-% Bi) hat bei 10.3° 0.5299, nach 3 Stdn. bei 94° 0.5654, schnell abgekühlt bei 13.3° 0.5439; am nächsten Morgen bei 10° 0.5402, nach 2stündigem Erhitzen bei 95° 0.5682, bei 13.3° 0.5437; am dritten Morgen bei 6.7° 0.5413, nach 4 Stdn. bei 94° 0.5682, bei 9.6° 0.5430. A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 74). Die el. Leitfähigkeit bleibt [wie die Wärmeleitfähigkeit, S. 717] stets unterhalb der nach der Mischungsregel ber., ist für die bleiarmen Legierungen sogar geringer als die des Bi. SCHULZE (580). Im einzelnen ergibt sich (qualitativ übereinstimmend mit MATTHIESSEN) die el. Leitfähigkeit L der Legierungen, aus dem Verhältnis zu der des Bi (L_{Bi}):

Vol.-% Pb	0.76	1.56	2.69	8.29
$L_{Bi}:L$	1.077	1.75	1.87	1.18
$L \times 10^5$ gef.	0.771	0.468	0.444	0.703
$L \times 10^5$ ber.	0.860	0.890	0.936	1.158,

aus dem Verhältnis zu der des Pb (zu 4.76 angenommen) ($L_{Pb}:L$), sowie das Verhältnis der thermischen zur el. Leitfähigkeit ($L_w:L$) nach SCHULZ (586):

Vol.-% Bi	100	99.57	98.47	96.47	91.65	57.70	25.23	5.59	0
$L_{Pb}:L$	5.98	6.21	7.78	9.25	6.26	2.60	1.60	1.11	
$L \times 10^5$ gef.	0.796	0.766	0.612	0.514	0.760	1.58	2.92	4.29	
$L \times 10^5$ ber.	0.830	0.847	0.890	0.970	1.158	2.492	3.768	4.54	
$(L_w:L) \times 10^{-1}$	230	245	212	251	240	184	160	173	170

Im großen und ganzen ist demnach das Gesetz von WIEDEMANN u. FRANZ gültig. SCHULZE (587). Verhältnis der thermischen zur el. Leitfähigkeit bei 18°, umgerechnet aus obigen Zahlen, Wärmeleitfähigkeit in Watt-Sek./cm × Grad, el. in reziproken Ohm, nach SCHENCK (263):

% Pb	0	0.76	2.69	8.29	42.30	74.77	94.41	100
$L_w:L$	964	939	1101	989	771	670	725	715

Der spez. Widerstand (W) und die spez. Leitfähigkeit (L) des fl. Pb:

t°	400	500	600	700	800	900	1000
$W \times 10^4$	0.980	1.026	1.072	1.118	1.164	1.211	1.257
$L \times 10^{-4}$	1.020	0.973	0.933	0.894	0.858	0.826	0.795

wird durch 1.2 At.-% (1.197 Gew.-%) Bi kaum geändert. P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 769). El. Widerstand von geschm.: E. F. NORTHRUP u. R. G. SHERWOOD (*J. Franklin Inst.* 182, (1916) 477). — Magnetisierung erhöht den el. Widerstand, weniger als bei Bi, mit wachsender Temp. schwächer. E. VAN AUBEL (*Bull. Acad. Belg.* [3] 15, (1888) 198; *Arch. phys. nat.* [3] 19, (1888) 105; *Phil. Mag.* [5] 25, (1888) 191).

Das *Potential* gegen Pb in gesättigter $PbCl_2$-Lsg. steigt nach SHEPHERD (II) bis zu 10% Bi, bleibt dann bis 90% ungeändert und steigt schließlich wieder:

% Bi	2	5	10	30	50	70	80	90	95	98	100
Millivolt	1.12	1.36	2.57	2.57	2.50	2.60	2.57	2.57	3.50	4.5	323.1

Es ist nach PUSCHIN gegen Pb in n. $Pb(NO_3)_2$ nur auf der Bi-Seite etwas von dem des Pb verschieden:

At.-% Bi	5	15	35	45	60	75	90	95	100
Millivolt	—0.1	0.1	2.0	3.2	8.2	8.8	11.8	15.6	288.0

Die EMK. von Pb gegen Bi (Pb in $PbCl_2$-Paste, Bi in NaCl, dazwischen Filtrierpapier-Stopfen im engen Glasrohr), 0.139 Volt, wird schon durch 5% Pb u. 95 Bi annähernd erreicht: 0.134 Volt. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 1034).

d) *Chemisches Verhalten.* — Beim Aufbewahren werden Legierungen mit 12 bis 34% Bi dunkel, beinahe schwarz, im Bruch grau mit metallglänzenden Flittern und lassen sich teilweise zwischen den Fingern zerbröckeln. Hauptgrund vielleicht die Neigung des Bi zum Kristallisieren. A. Vogel (*N. Repert.* 22, (1872) 471). — W. greift Pb_3Bi_2 ziemlich schnell an und verwandelt in weiße perlglänzende Schüppchen. Riche. — Die mittlere Löslichkeit in konz. H_2SO_4 verhält sich bei 1 bis 10 T. Bi auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 1.10 : 1, bei 100° wie 7.69 : 1. L. Pitkin (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). H_2SO_4 von 66° Bé. zers. die Legierung mit 0.73% Bi plötzlich und vollständig bei 160°; die mit 4% langsamer, vollständig bei 130° bis 140°; die mit 10% von 150° an langsam und ruhig bis 190°. A. Bauer mit P. v. Mertens (*Ber.* 8, (1875) 210; *Dingl.* 216, (1875) 328). — Angriff durch HNO_3 und Essigsäure in Amylalkohol sowie durch $NiSO_4$ s. S. 715. — $Pb(NO_3)_2$-Lsg. verhält sich wie gegen Pb-Sb [S. 697]. Johnstone.

A.[2] *Einzelne Legierungen.* — Eine Legierung aus 7 T. Bi, 6 Pb ähnelt in der Farbe dem Pt, in der Härte dem Bi, ist biegsam und etwas schmiedbar, schm. bei 82° (*Polyt. Notizbl.* 3, (1888) 23). — Die Legierung aus 1 T. Pb und 2 Bi, die nahezu $PbBi_2$ entspricht, ist grau, mit einem Stich ins Rot, krist. leicht in sechsstrahligen Rosetten, ist schmiedbar, bröckelt etwas unter dem Hammer, beginnt bei 250° (Bi 264°) zu erstarren und ist bei 200° noch nicht fest. Vermutlich krist. fast reines Bi in bleireicher Mutterlauge. H. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 63). — Die eutektische Legierung mit 55.58% Bi [Darst. s. unter A[1], b), S. 714] ist bläulichgrau, hämmerbar und leicht zu schneiden oder zu sägen. Guthrie.

B. *Schwefelverbindungen.* $xPbS,yBi_2S_3$. *Bleisulfobismutite.* — Die Darst. entsprechend dem Verf. von Sommerlad für Sulfarsenite [S. 679] und Sulfantimonite [S. 700] gelingt nicht. Bei keiner Temp. und keiner Erhitzungsdauer wird das Cl entfernt. [S. unter D[2], b), S. 724.] Ducatte.

a) 6 : 1. $Pb_6Bi_2S_9$. — *Beegerit.* — Dunkelgraue stark metallglänzende reguläre Kriställchen, prismatisch verlängerte Kombination O. ∞O∞, kubisch spaltbar; oder hellgraue M.M. D. 7.273. G. A. König (*Am. Chem. J.* 2, (1880/81) 379). Funkenspektrum: A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 265). L. in konz. HCl, schnell in der Hitze. König.

			König.
6Pb	1243.2	63.84	64.23
2Bi	416.0	21.36	20.59
9S	288.0	14.78	14.97
$Pb_6Bi_2S_9$	1947.2	99.98	101.49

Vom Baltic-Gang der Geneva Mining Co. bei Grant Postoffice, Park Co., Col. Mittel aus 4 Analysen. Summe einschließlich 1.70% Cu. König. — Andere Arten enthalten wesentliche Mengen Ag. So fand A. Genth (*Am. Phil. Soc.*, 2. 10. 1885; *Z. Kryst.* 12, (1887) 489 [II]) in einem Beegerit aus der Treasury Vault-Grube, Summit Co., Col., 19.81% Bi, 50.16 Pb, 15.40 Ag.

b) 3 : 1. $Pb_3Bi_2S_6$. — *Lillianit.* — Abart des *Kobellits* [s. S. 725] [zuweilen auch so bezeichnet]. — Stahlgraue metallglänzende feine kristallinische Körner. H. F. u. H. A. Kellar (*J. Am. Chem. Soc.* 7, (1885) 194).

		Keller.		Lindström.
Pb	43.94	44.28	44.03	48.05
(Ag	5.78	5.49	5.72)	(Zn, Fe u. Cu 0.90)
Bi	32.62	33.31	33.89	33.84
S	15.21	15.27	15.19	15.92
$(Pb,Ag_2)_3Bi_2S_6$	97.70	98.52	99.00	99.16

Vom Printerboy Hill bei Leadville, Col. Erste Summe mit 0.15, zweite mit 0.14, dritte mit 0.17 Gangart, sowie Spur, 0.03, Spur Cu. KELLER. — Häufig mit ziemlich erheblichen Mengen Ag. — Dem Bjelkit (Cosalit) von Nordmarken sehr ähnlich, durch Zus. und D. unterschieden, bleigraues bis zinnweißes stark glänzendes stengeliges Mineral, D. 7 bis 7.07, von Gladhammar. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 117; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 108).

c) 2:1. $Pb_2Bi_2S_5$. α) *Cosalit.* — Bleigraue längs gestreifte, anscheinend rhombische Prismen. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 319). Rhombisch bipyramidal. 0.9187:1:1.4601. Seltene, nach der b-Achse prismatische Krystalle mit den Formen a{100}, b{010}, c{001}, f{011}, e{101}, i{140}, d{104}, g{144} u. a. Bipyramiden. (140):(100) = 74° 47′; (011):(001) = 55° 36′; (101):(001) = 57° 50′; (104):(001) = 21° 40′; (144):(001) — 56° 33′. Isomorph mit Dufrenoysit und Jamesonit [S. 680 u. S. 704]. G. FLINK (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **12**, (1886) II, 2; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 401). Vgl. HINTZE (*Handb.*, Leipzig **1904**, I, **1**, 1033) u. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1908**, II, 766). Funkenspektrum: DE GRAMONT (264).

β) *Bjelkit.* — Stahlgraue metallglänzende Nadeln oder strahlig, Strich grauschwarz. D. 6.39 bis 6.75. Härte 2.5 bis 3. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **4**, (1878) 106; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 203); NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **4**, (1878) Nr. 46; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 128). Funkenspektrum: DE GRAMONT (264). [S. a. *ds. Handb.* IV, **3** unter Fe und Pb.]

		GENTH.	SJÖGREN.		NORDENSKIÖLD.
Pb	41.65	40.32	40.10	39.19	40.30
Bi	42.25	41.76	41.55	41.86	42.40
S	16.10	15.27	15.98	16.48	16.29
$Pb_2Bi_2S_5$	100.00	100.00	100.49	98.85	100.00

Cosalit aus Cosala, Prov. Sinaloa (Mexiko). Summe mit 2.65 % Ag. Die Zahlen nach Abzug von beigemengtem Speiskobalt. Die Analyse ergibt unmittelbar 37.72 % Pb, 2.41 Co, 2.48 Ag, 3.07 As, 39.06 Bi, 15.59 S, Summe 100.33. GENTH. — Bjelkit aus den Nordmarks Gruben (Wermland), Summen mit 0.67 (1.32) Fe, 2.19 (—) Unl. Gediegenes Au eingesprengt. SJÖGREN. Mittel aus 2 Bestt. [aber nicht nach den Zahlen von SJÖGREN, wie anzunehmen wäre], Summe mit 1.01 Fe. NORDENSKIÖLD. — Andere Arten Bjelkit enthalten größere Mengen Fe; andere Arten Cosalit erhebliche Mengen Ag oder Cu und Ag. — S. a. oben.

d) 1:1. $PbBi_2S_4$. — *Bleiwismutglanz oder Galenobismutit.* — Zinnweiß (Pulver grauschwarz), stark metallglänzend, derb. Härte 3 bis 4. D. 6.88. SJÖGREN (109).

		SJÖGREN.	
Pb	27.43	27.65	27.18
Bi	55.62	54.69	54.13
S	16.95	17.35	16.78
$PbBi_2S_4$	100.00	99.69	98.09

Aus Kogrube, Nordmarks Gruben (Wermland). Mit einer Spur Fe; Au eingesprengt. SJÖGREN.

e) 4:5. $Pb_4Bi_{10}S_{19}$. — Vielleicht dasselbe wie f). C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., 2. Suppl.*, Leipzig **1895**, 36). — *Rezbanyit.* — Lichtgraue (im Strich schwarze) metallglänzende, dunkler anlaufende feinkörnige bis dichte M.M. D. 6.09 bis 6.38. A. FRENZEL (*Miner. Mitt.* [2] **5**, (1882) 175).

		FRENZEL.	
Pb	19.80	15.10	13.88
Bi	59.08	62.57	62.88
S	17.85	16.61	16.89
$Pb_4Bi_{10}S_{19}$	100.33	100.00	100.00

Aus Rezbanya. — Von den unmittelbaren Analysenergebnissen 5.00, 4.72, 4.08 Kalkspat, sowie 4.64, 3.63, 6.58 Kupferkies abgezogen. Obige Summen noch mit 1.71, 3.71, 3.77 Cu und 1.89, 1.89, 2.46 Ag. — Pb:Bi:S gef. = 4:9.76:19.24, 4:10.68:18.52, 4:11.08:19.36. FRENZEL.

f) 2:3. $Pb_2Bi_6S_{11}$. — *Chiviatit.* — Bleigrau, stark metallglänzend, kristallinisch-blättrig. D. 6.920. Aehnelt sehr dem Wismutglanz. Spaltet nach drei in einer Zone liegenden Richtungen mit 24° und 47°. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 88, (1853) 320). S. a. HINTZE (*Handb.*, Leipzig **1904**, I, **1**, 976). — Gef. 16.83% Pb, 61.32 Bi, 18.11 S; mit 1.02 Fe und 2.42 Cu Summe 99.70; nach Abzug von FeS_2 : 17.20 Pb, 2.48 Cu, 62.69 Bi, 17.33 S (ber. für $8PbS,2CuS,15Bi_2S_3$ 16.72, 2.55, 62.97, 17.76). RAMMELSBERG.

C. *Selenverbindungen. Wismutbleisulfidselenide. Bleisulfoselenobismutite.* a) Bi_2Se_2,PbS. — Als *Platynit* in Falun. — Graphitfarben, Strich glänzend. Härte 2 bis 3. D. 7.98. Rhomboedrisch (a : c = 1 : 1.226) mit sehr deutlicher basischer und weniger deutlicher rhomboedrischer Spaltbarkeit. — Gef. von R. MAUZELIUS 48.98% Bi, 25.80 Pb (0.30 Fe, 0.32 Cu), 4.36 S, 18.73 Se (Ungel. 0.36), Summe 98.35. G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* **3**, (1910) Nr. 35; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 409).

b) $Bi_4S_3Se_3,2PbS$. *Bzw.* $PbBi_2S_4,PbBi_2SSe_3$. — Als *Weibullit* in Falun. — Von M. WEIBULL (*Geol. Fören.* 7, (1885) 657; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 511) als selenhaltiger Galenobismutit beschrieben. — Stenglig-kristallinisch, derb oder als Anflug. Stahlgrau; Pulver etwas dunkler. WEIBULL. Bruch blättrig, mit deutlicher Spaltbarkeit in einer Richtung, weniger deutlich in andern. FLINK. Härte 3. D.[18] 6.97. WEIBULL.

		WEIBULL.	FLINK.
Bi	50.88	49.73	51.24
Pb	25.08	24.62	25.37
S	9.69	9.82	9.36
Se	14.35	13.61	14.03
$Bi_4Pb_2S_5Se_3$	100.00	99.16	100.00

Die Summe mit 0.61% Fe und 0.77 Cu. WEIBULL.

Ein bleigraues, sprödes, vorzüglich spaltbares Stück aus Falun, Härte 2, D. (korr.) 7.145, hat die Zus. $Bi_2(S,Se)_3,Pb(S,Se)$ mit S : Se = 2 : 1. — Gef. nach Abzug von 3.96 bis 8.8% Verunreinigungen im Mittel aus 5 Analysen 49.88 Bi, 27.88 Pb, 9.75 S, 12.43 Se, mit 0.33 Ag Summe 100.27 (ber. 51.33, 25.30, 10.43, 12.94). — Doch lieferte ein anderes Mineral ein verschiedenes Ergebnis, sodaß es wohl ein Gemenge ist. GENTH (487).

D. *Halogenverbindungen.* D.[1] *Wismutbleifluoride.* a) *Wismut(3)-verbindung.* — Die Lsg. von $BiFl_3$ in überschüssiger HFl löst etwas $PbCO_3$. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 316).

b) *Wismut(5)-verbindung.* — Die Lsg. von $HBiO_3$ (durch Einleiten von Cl in die Aufschwemmung von $Bi(OH)_3$ in starkem wss. KOH) in HFl bei —10° löst etwas $PbCO_3$. — Zers. sich bei gewöhnlicher Temp. bald. FISCHER u. THIELE.

D.[2] *Chlorverbindungen.* a) *Wismutbleichlorid.* α) *Im Schmelzfluß.* — Der Erstarrungspunkt des $PbCl_2$ sinkt von 501° durch $BiCl_3$ linear bis 325° bei 70%, dann schneller bis 219° und 90%, steigt schließlich bis 224° bei 100% $BiCl_3$. Das bis 70% $BiCl_3$ primär kristallisierende $PbCl_2$ bildet bei 323.5° mit der Schmelze von der Endkonz. eine Verb., diese mit $BiCl_3$ bei 90% $BiCl_3$ und 211.7° ein Eutektikum. Die Zus. der Verb. ist nicht festzustellen, weil sie die $PbCl_2$-Kristalle umhüllt, und weil die Rk. zwischen $PbCl_2$ und der Schmelze durch weitere Maßnahmen nicht zu Ende geführt werden kann. Das Eutektikum zeigt sich sogar noch bei 15 und 10% $BiCl_3$ durch Andeutung von Haltepunkten auf der Abkühlungskurve bei 210° und 212°. Kleine Unterkühlungen treten bei der primären Ausscheidung bei 10 bis 30, 50 und 70% $BiCl_3$ sowie bei B. der Verb. zwischen 40 und 60% $BiCl_3$, größere meist bei der eutektischen Krist., namentlich bei 80% $BiCl_3$ auf, weil $BiCl_3$ selbst bei einer großen Unterkühlung krist. G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 284).

β) *In wäßriger Lösung.* — Eine Verb. läßt sich nicht erhalten, weil sämtliches $BiCl_3$ hydrolysiert ist. $BiCl_3$ erniedrigt die Löslichkeit des $PbCl_2$. HERRMANN (286).

b) *Wismutsulfochlorid-Bleisulfobismutit.* $2BiSCl,PbBi_2S_4$. *Bleichlorosulfobismutit.* — 1. Schm. ber. Mengen BiSCl, Bi_2S_3 und PbS. Größere Ausbeute und schönere Kristalle als nach (2). F. DUCATTE (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1062).

— 2. Man erhitzt in einer Retorte aus grünem Glase in CO_2 ein inniges Gemenge gleicher Teile Bi_2S_3 und $PbCl_2$ zum ruhigen Schmelzen und entfernt nach dem Abkühlen die einzelnen leicht abzulösenden Kristalle der Verb. aus den Drusen in der kristallinischen Schmelze. DUCATTE (1061). — Stahlgraue glänzende bis 5 mm lange Nädelchen von dunkelgrauem Pulver. D. 6.42. — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Schm. bei Dunkelrotglut und gibt SO_2, $BiCl_3$, Bi_2O_3 und PbO. — K. W. löst nicht; sd. zers. nach einiger Zeit teilweise und löst $PbCl_2$. — Mineralsäuren, selbst verd., zers. leicht. — Die Formel wurde durch Darstst. (1) bestätigt. DUCATTE (1061, 1062).

D.[3] *Bromverbindungen.* a) *Wismutbleibromid.* — Sehr ähnlich D[2], a). HERRMANN (288).

α) *Im Schmelzfluß.* — Der Erstarrungspunkt des $PbBr_2$ sinkt von 380° durch $BiBr_3$ linear bis 205.3° bei 80 % und steigt dann auf 219° bei 100 %. Bei 238.5° reagieren $PbBr_2$-Kristalle mit der Schmelze von der Konz. 64 % $BiBr_3$ unter B. einer Verb. Diese bildet mit $BiBr_3$ ein Eutektikum bei 205.3° und 80 % $BiBr_3$. Unterkühlungen treten vor Krist. des $BiCl_3$ und $PbCl_2$, bei Beginn der Krist. in den Mischungen und vor B. der Verb. auf, während das Eutektikum mit zwei Ausnahmen ohne Unterkühlung krist. HERRMANN (287, 288).

β) *In wäßriger Lösung.* — Aus der Lsg. krist. keine Verb. HERRMANN (288).

b) *Wismutsulfobromid-Bleisulfobismutit.* 2BiSBr,$PbBi_2S_4$. *Bleibromosulfobismutit.* — Darst. und Eigenschaften wie die Cl-Verb. [S. 723/4]. Nur sind die Nadeln noch feiner und haben D. 6.50. DUCATTE (1062).

D.[4] *Jodverbindungen.* a) *Wismutbleijodid.* $BiPb_3J_9$,xH_2O. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) bei etwa 45°. P.] Bildungswärme $BiJ_3 + 3PbJ_2 = +13.8$ WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) +16.6 WE. MOSNIER (419).

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Wie die As-Verb. [S. 687]. Bildungswärme +16.7 WE. — Rötliche feine Nadeln. Lösungswärme —17.2 WE. — W. und A. zers. MOSNIER (418).

		MOSNIER.	
Bi	9.50	9.25	9.30
Pb	28.38	28.27	28.31
J	52.24	52.05	52.12
H_2O	9.87	9.90	9.91
$BiPb_3J_9,12H_2O$	99.99	99.47	99.64

b) *Wismutsulfojodid-Bleisulfobismutit.* 2BiSJ,$PbBi_2S_4$. *Bleijodosulfobismutit.* — Darst. und Eigenschaften wie die Cl-Verb. [S. 723/4]. Die bis 4 mm langen Nadeln geben dem Innern der Drusen ein Aussehen nach mausgrauem Sammet. D. 6.59. DUCATTE (1062).

E. *Blei und Wismut mit Kohlenstoff sowie mit den Metallen.* a) *Mit Kohlenstoff. Wismutbleirhodanid* (?). — Bestimmte Verbb. lassen sich aus verschiedenen Gemengen von n. $Bi(NO_3)_3$- und $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. durch KSCN nicht fällen. Die Ndd. von $Pb(SCN)_2$ werden bei einem bis 7 % wachsenden Bi-Gehalt hellgelb bis dunkelrot. K. W. wäscht langsam Pb (mit etwas Bi) heraus. Bei wiederholtem Umkrist. wird reines $Pb(SCN)_2$ erhalten. R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 572).

b) *Mit Baryum.* — Wie Pb-Ba [S. 579], als Lötmittel brauchbar. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359812, 15. 11. 1917).

c) *Mit Calcium.* — Lagermetall besteht aus Pb mit 3 % Ca und 1 bis 3 Bi. W. MATHESIUS (*Engl. P.* 156552, 5. 1. 1921).

d) *Mit Aluminium.* — Die Schmelzen bleiben beim Stehen gleichförmig bei allen Verhältnissen von Pb-Bi zu Al, dagegen nur bei begrenzten von Pb-Al oder Bi-Al zu dem dritten Bestandteil. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1017).

e) *Mit Wolfram.* — $Bi_2(WO_4)_3$ und $PbWO_4$ mischen sich in festem Zustande sehr wenig. F. ZAMBONINI (*Gazz. chim. ital.* 50, (1920) II, 128).

f) *Mit Molybdän.* — Es gilt dasselbe wie für e). ZAMBONINI.

g) *Mit Antimon.* g[1]) *Allein.* — Metall für Gußmodelle mit 71.2 % Pb, 13.8 Bi, 15 Sb. M. v. SCHWARZ (*Legicrungen*, Stuttg. 1920, 81). — $Pb(NO_3)_2$-Lsg. verhält sich gegen Pb-Bi-Sb wie gegen Pb-Sb [S. 697]. JOHNSTONE.

g[2]) *Mit Schwefel. Bleisulfoantimonitbismutite.* — *Kobellit.* — Von der Zus. α) oder β). — S. a. *Lillianit*, S. 721, und *Bjelkit*, S. 722.

α) $3PbS,Sb_2S_3$ *mit* $3PbS,BiS_3$. *Oder* Pb_3SbBiS_6. — Dunkelgrau (Pulver schwarz), metallglänzend, dem Spießglanz ähnlich, von strahligem Bruch, nicht sehr hart, D. 6.29 bis 6.32. SETTERBERG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1839**, 188; *Pogg.* 55, (1842) 635). D. 6.145, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1862**, 237; *J. prakt. Chem.* 86, (1862) 340), 6.535, G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 5, (1914/15) Nr. 10; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, I, 27). Schm. zuerst unter starkem Brausen, dann ruhig. SETTERBERG.

			SETTERBERG.	RAMMELSBERG.	MAUZELIUS.	GENTH.
3Pb	621	54.23	40.12	48.78	50.50	50.66
Sb	122	10.66	9.24	10.43	10.25	10.14
Bi	210	18.34	27.05	20.52	18.02	17.89
6S	192	16.77	17.86	17.47	17.41	17.62
Pb_3SbBiS_6	1145	100.00	99.48	98.75	99.14	99.47

Aus Hvena, Schweden; Summe mit 2.96 % Fe, 0.80 Cu, 1.45 Gangart. SETTERBERG. — Ebendaher; Summe mit 1.55 Fe; die Analysenzahlen nach Abzug von beigemengten 5.61 % kobalthaltigem Mißpickel und 3.67 % Kupferkies. RAMMELSBERG. — Ebendaher; Summe mit 1.37 Fe, 0.97 Cu, 0.62 Unl. R. MAUZELIUS bei FLINK. — Von einem unbekannten Fundort. Summe mit 1.70 Fe und 1.46 Cu. GENTH bei RAMMELSBERG.

β) $2PbS,Sb_2S_3$ *mit* $2(2PbS,Bi_2S_3)$. *Oder* $2PbS,(Sb,Bi)_2S_3$. — Ein Teil des Pb durch Cu und Ag ersetzt. — Aus Ouray, Col. — Licht bleigrau, Strich eisenschwarz, derb, fein körnig, stellenweise mehr fasrig, Härte scheinbar 2.5 bis 3, D. 6.334. Spratzt beim Erhitzen heftig und schm. dann leicht. Cl wirkt heftig unter unvollständiger Zers. HNO_3 oxydiert; konz. HCl zers. vollständig, namentlich beim Erwärmen. H. F. KELLER (*Z. Kryst.* 17, (1890) 67).

	KELLER. I.	KELLER. II.
Pb	36.16	38.95
Sb	7.55	8.13
Bi	28.40	30.61
S	18.39	17.76
	98.74	100.00

I. Mittel aus 4 vollständigen Analysen von verschiedenen Stücken des Erzes und einer S-Best.; Summe mit 0.39 % Zn, 1.50 Fe, 2.59 Cu, 3.31 Ag, 0.45 Gangart; II. nach Abzug von ZnS (Zinkblende), $FeCuS_2$ (Kupferkies), Gangart und Verlust; Summe mit 0.97 Cu, 3.58 Ag. KELLER.

g[3]) *Mit Selen. Bleisulfoselenoantimonitbismutit.* — Ein *Lillianit* [S. 721], in dem jedes der drei Elemente durch isomorphe vertreten ist, ist der von Jilijärvi. Körner von schwach glänzendem Strich; Härte 2 bis 2.5; D. 7.22; rhombisch oder tetragonal; sehr leicht schmelzbar. — Gef. im Mittel aus 2 Analysen 43.83 % Pb (0.49 Zn, 1.23 Fe, 2.65 Cu, 0.88 Ag), 5.30 Sb, 26.43 Bi, 15.93 S, 2.97 Se, Summe 99.71. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* 32, (1911) 1525; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 593).

Blei und Zink.

A. *Zinkblei.* — Das hüttenmännisch gewonnene Zn enthält immer Pb.

a) *Darstellung.* — 1. Zusammenschm. der Metalle. [Alte Tatsache.] Man trägt Pb in geschm. Zn ein unter ständigem Rühren mit einem Quarzstab. S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* **10**, (1921/22) 59). Man gießt Zn über Pb, erhitzt unter NaCl oder Kohlepulver und rührt gelegentlich mit einem Thonstab. W. SPRING u. L. ROMANOFF (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 32). — 2. Elektrolyse von geschm. $(Zn,Pb)Cl_2$ liefert Legierungen nur bei kleinem $PbCl_2$-Gehalt des Elektrolyten und kurzer Dauer mit verhältnismäßig hoher Stromstärke, sodaß das Gleichgewicht Zn-$PbCl_2$-$ZnCl_2$ (bei 515°) sich nicht einstellen kann. So erhält man bei 1% $PbCl_2$ in der Schmelze Zn mit 30% Pb durch 1 Amp. in 10 Min., mit 43% durch 0.5 Amp. in 20 Min., während bei etwa 12% $PbCl_2$ in beiden Fällen fast reines Pb (99.6%ig.) abgeschieden wird. Auf die Dauer [bei längerer Elektrolyse mit kleiner Stromstärke] kann mit einem Salzgemisch, das nur 0.1% $PbCl_2$ enthält, jedenfalls nur ein hauptsächlich Pb aufweisender König bestehen, bei 4% $PbCl_2$ praktisch reines Blei. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 131). — 3. Die festen Metalle legieren sich bei 300°. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 74). [Näheres unter b).] — 4. Aus Bleisalzlsgg. durch Zn. Zn fällt aus stark verd. $PbCl_2$- oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. einen grauen Nd., der Pb mit nur 3 bis 5% Zn (ein Teil als ZnO?) ist. Er entw. keinen H mit w. verd. H_2SO_4. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 634).

b) *Das System.* — Einzelheiten auch unter c). — Zn legiert sich mit Pb unter Wärmeabsorption. D. MAZZOTTO (*Rend. Ist. Lomb.* [3] **18**, (1884); *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 666). — Die Mischbarkeit von Pb und Zn in fl. Zustande ist beschränkt, C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **48**, (1890) 25 [II]), C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1016), sehr gering. [Uebereinstimmendes Ergebnis neuerer Unterss.] Pb nimmt willig Zn auf. J. F. GMELIN. Lücke von 1.2 bis 98.5% Zn bei 419°. Eutektikum bei 98.5 bis 100 Pb und etwa 310°. R. KREMANN u. F. HOFMEIER (*Monatsh.* **32**, (1911) 563). Zur Sättigung des Pb genügen 2.27 At.-% Zn, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* **62**, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* **6**, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 905 [I]); zu der des Zn 0.26 At.-% Pb. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* Nr. **176**, (1896/97) 60; *J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 394 [II]). Pb erniedrigt den Schmp. des Zn bis 418° bei 0.5% Pb, von 96.6% ab weiter bis zum eutektischen Punkt bei 317° und 98.8% Pb, worauf er bis zu dem des reinen Pb (327°) steigt. P. TH. ARNEMANN (*Metall.* **7**, (1910) 204). — Die Schmelze, die bei hoher Temp. eine noch über 360° zerfallende Verb. enthält, trennt sich [bei niedrigerer Temp., Gebr. SWANBERG (1830)] in zwei Schichten, KARSTEN; bei schnellem Abkühlen, nachdem sie einige Zeit gestanden hat. MATTHIESSEN u. VON BOSE. [S. a. weiter unten.] Nach längerem Stehen der Schmelzen bei 565° bis 750° enthält die obere Schicht 1.14% Pb, die untere 1.24% Zn, C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1888/9) 478 [I]); nach Stehen bei 750° bis 850° die obere 1.57 Pb, die untere 1.30 Zn. WRIGHT u. THOMPSON (II, 28). Beim Erstarrungspunkt besteht praktisch die eine Schicht aus Zn, die andere aus Pb. B. E. CURRY (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 602). Mit wachsender Temp. nimmt die obere Schicht an Pb von 1.5% (bei 419°) auf 25.5% (bei 900°), die untere an Zn von 1.2% (bei 334°) auf 41.0% (bei 900°) zu. Bei noch höherer Temp. werden beide Schmelzen dieselbe Zus. haben. SPRING u.

Romanoff (34). — Der Beginn der Entmischung zeigt sich durch einen Knick in der Kurve, die den spez. el. Widerstand in Abhängigkeit von der Temp. darstellt. So ergeben sich die Entmischungstempp.:

für At.-% Zn	6.93	10.02	17.87	20.2	29.16	40.4	44.75
t°	437.5	515.0	587.5	602.5	647.5	727.5	783.0

Auf dem unteren Ende der Entmischungslinie (bei 415°) endigt die Wagerechte, auf der die Erstarrung der beiden fl. Schichten beginnt. P. Müller (*Metall.* 7, (1910) 771). — Beim Gießen eines geschm. Gemisches von Pb und Zn scheidet sich das Pb, selbst bei schnellem Erkalten, fast vollständig ab. Es nimmt jedoch ein wenig Zn auf, wie in dem Zn etwas Pb bleibt. Guettier (*Mon. ind.* 1848; *Dingl.* 114, (1849) 196). — Pb kann 1.5% Zn aufnehmen, Reich (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 328); 1.67%, Zn nur 1.2% Pb. Matthiessen u. v. Bose (*Proc. Roy. Soc.* 11, (1862) 430). Die Entscheidung, welcher der beiden Mischkristalle die höhere Konz. besitzt, ist, wie bei allen Metallpaaren, die sich beim Schmp. des schwerer schmelzbaren Elements als Fll. wenig in einander lösen, durch thermische Analyse nicht zu treffen. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 453). Nach dem Erstarren zeigt Pb, das mit 1% Zn geschm. ist, innen 0.4, außen 2.4% Zn, A. P. Laurie (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 679); hat die obere Schicht 1.57% Pb, die untere 1.3% Zn, W. Campbell (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 131); die untere 0.7 bis 3% Zn. Curry. — Bleihaltiges Zn scheidet, selbst bei weniger als 0.03% Pb, bei langsamem Abkühlen die beiden Metalle räumlich getrennt von einander aus. F. Mylius u. O. Fromm (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 144). Die grobe Mischung wird feiner und inniger bei plötzlichem Abkühlen des Gusses und durch spätere mech. Bearbeitung. Es entstehen so Oberflächenschichten, die Säuren besser widerstehen als in dem erstern Falle. Eine Wanderung des Pb tritt beim Walzen nicht ein. F. Mylius u. R. Funk (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 153). Bei mehr als 2% Pb im Zn ist der Ueberschuß nur mech. beigemengt, nicht mehr als feste Lsg. vorhanden. F. Novak (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 438). — Pb scheint Zn nur mech. einzuschließen. Laurie. — Schon die festen Metalle diffundieren in einander, namentlich Zn in Pb. Verfährt man wie bei Pb-Sb [S. 692] 5 Stdn. bei 300° und zerbricht dann die zusammengeschweißten Zylinder durch Drehen mit einer Rohrzange, so geht der Bruch durch das Zn und bleibt am Pb eine hellere und härtere Legierung in dünner Schicht. Spring.

U. Mk. sind beide Schichten völlig gleichförmig. Campbell. Bei 0.5 bis 96.6% Pb sind beide Metalle mit bloßem Auge nebeneinander zu erkennen. In Uebereinstimmung mit dem Diagramm zeigen die Mikrophotographien auf der Zn-reichen Seite Eutektikum + Zn. 1% Pb ist im Zn u. Mk. deutlich erkennbar. Man gießt die Legierungen am besten auf Kohlenplatten. Zum Aetzen sind HNO_3 (1:20) und HCl, die mit A. verd. ist (1:100), brauchbar. Pb ätzt sich erhaben. Arnemann (209). Bleireiche Legierungen sind u. Mk. nicht gleichförmig. Sie werden es beim Anlassen. Zinkreiche angelassene zeigen Zn-Kristalle. Curry. — Die Kurve der spez. Vol. hat keinen Unstetigkeitspunkt, sodaß Verbb. nicht auftreten. E. Maey (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 215). — Das Gleichgew.-Diagramm, das sich aus den Kurven des el. Widerstandes über und unter dem Schmp. ergibt, fällt (abgesehen von der mangelhaften Mischbarkeit der Metalle) fast vollständig mit dem durch thermische Analyse erhaltenen zusammen. Die Abscheidung fester Lsgg. ber. sich auf beide Arten mit gut übereinstimmendem Ergebnis. Konno (74).

Andere Metalle Me (Sb, Cd, Sn, Ag) bilden *ternäre Legierungen*, die je nach dem Gehalt an Me beim Stehen der Schmelzen sich entmischen oder nicht. Im erstern Fall besteht die schwerere Legierung aus einer gesättigten Lsg. von Zn in Me-haltigem Pb, die leichtere aus einer von Pb in Me-haltigem Zn. Diese Löslichkeit steigt, außer bei Pb-Sn-Zn, mit der

Temp. und ist abhängig von der Natur von Me. Me verteilt sich zwischen die beiden Legierungen sehr verschieden, je nach der Natur der Metalle, der Temp., dem Verhältnis Pb : Zn in der Schmelze und ihrem Gehalt an Me. WRIGHT u. THOMPSON (II, 26). Die Grenzzuss., bis zu denen ternäre Schmelzen längere Zeit gleichförmig bleiben, liegen für Ag-Pb-Zn in der Nähe von Pb_2Zn, für Pb-Cd-Zn in der von Pb_4Zn, für Pb-Zn-Sb in der von $PbZn_3$, für Pb-Sn-Zn in der von $PbZn_6$. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1891/2) 386). Die Legierung mit 45.5 % Ag, 48.2 Pb, 6.3 Zn ergibt 88.44 Pb, 11.56 Zn (ber. 86.43, 13.57). WRIGHT (392). [Die Zahlen für die andern Verbb. s. bei den einzelnen ternären Legierungen.]

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Bleihaltiges Zn hat grob kristallinischen Bruch, ähnlich wie Spiegeleisen, NOVAK; Zn mit etwa 3% Pb grob strahligen. E. H. SCHULZ (*Z. Met.* **13**, (1921) 178). Zn wird durch etwas Pb abfärbend. GUETTIER. — $D.^{17.5}_{0}$ und spez. Vol. ($v = 0.083 + 0.000520$ p) nach MAEY:

p % Zn	0	24.8	42.5	74.8	100
D.	11.329	9.874	9.041	7.852	7.127
v	0.0883	0.1013	0.1106	0.1274	0.1403

— Die nicht zu wenig Pb enthaltenden Legierungen sind weich, leicht mit dem Messer zu bearbeiten. ARNEMANN. Pb wird durch Zn härter unter Beibehaltung seiner Streckbarkeit. GMELIN. Wenig Zn macht Pb härter und zäher, wenig Pb das Zn härter, etwas hämmer- und dehnbarer. GUETTIER. Die Härte des Zn wird durch einen Bleigehalt innerhalb der Grenzen der festen Lsg. nicht beeinflußt. F. NOVAK (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 421). Die Kugeldruckhärte (500 kg, Brinell) des Zn fällt durch 1% Pb von 30.4 auf 23.3. M. LEVI-MALVANO u. O. CECCARELLI (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 317). Zn mit etwa 3% Pb hat Härte 44 nach Brinell, 15 nach Shore, 0.5 kg/qmm Biegefestigkeit, 59% Stauchung durch 16 300 kg. E. H. SCHULZ. Es ist noch walzbar, aber sehr schwach. ARNEMANN. Die Zugfestigkeit von Weichblei wird durch 0.75 bis 5% Zn erhöht. Die Legierungen sind sehr dehnbar. G. T. ALLEN für R. HOYT (*Am. P.* 897 953, erteilt 1. 5. 1908).

Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt durch etwas Zn um etwa 5.1 (4.43) für 1 At.-%:

At.-% Zn	0.256	0.532	0.839	1.136	1.704
Atom. Abfall	4.69	4.87	5.08	5.08	4.92

HEYCOCK u. NEVILLE (I, 911). Der Punkt der beginnenden Erstarrung des Zn (419.22°) wird erniedrigt durch 0.315% (0.10 At.-%) Pb auf 418.72° (atomarer Abfall 5.0), durch 0.628 (0.20) auf 418.16 (5.3), durch 0.939 (0.299) auf 417.74 (4.95). HEYCOCK u. NEVILLE (II, 402). Tempp. der beginnenden Erstarrung bei 235° für 1.55 At.-% Zn, 400° für 4.43, 419° für 100. P. MÜLLER. Schmpp. für Legierungen von der Zus. Pb_2Zn 304.0° und 393.0°, $PbZn_2$ 300.1° und 390.6°, $PbZn_4$ 304.2° und 392°. A. V. TIDBLOM (*Acta Lund.* **10**, (1873/74), *Termoelektr. undersökningar*, 13). — Die geschm. Legierung kann in die Bestandteile zerlegt werden durch Centrifugieren in einem etwas CO_2 enthaltenden reduzierenden Gas. F. HOFFMANN (*D. R.-P.* 299 724, 2. 7. 1919; Prior. 23. 6. 1916). Beim Weißglühen mit 1/6 bis 1/3 T. Zn im Kohlentiegel bleibt reines Pb zurück. FOURNET.

Spez. el. Widerstand nach KONNO (66),

mit 0.5% Zn (1. Schmp. 323°):

t°	544	327	327	326	324	324	320	150	19	167	318	324 bis 326	492
W × 10⁶	85.0	74.2	71.0	65.3	58.7	51.2	44.3	29.7	20.4	30.7	43.8	44.5 bis 69.1	83.0;

mit 2% Zn (1. Schmp. 316°, 2. Schmp. 380°):

t°	21.2	140	269	313	315	315	315	317	322	380	510	488	315	313	305
W × 10⁶	20.6	30.2	41.5	45.8	50.2	55.4	63.8	72.8	84.0	91.8	97.6	96.6	85.5	68.3	47.0;

mit 5% Zn (316°, 408°):

t^0	521	419	316	315	315	283	148	21.2
$W \times 10^6$	98.7	94.9	84.7	79.2	60.2	42.1	30.5	21.6;

mit 10% Zn (316°, 415°):

t^0	393	315	297	210	22.6	221	310	337	368	410	415	432	589
$W \times 10^6$	79.7	73.4 bis 56.3	49.9	33.1	20.4	33.8	41.6	75.2	77.7	80.8	85.5	86.1	92.6;

mit 20% Zn (316°, 415°):

t^0	22.0	150	315	315	331	415	416	421	605	690	491	415	404	336	315
$W \times 10^6$	20.0	28.2	41.9	43.6	71.2	76.2	79.4	85.2	92.4	97.1	88.4	83.8	75.9	70.4	53.1;

mit 30% Zn (316°, 415°):

t^0	17.6	101	219	315	316	316	316	320	320	330	405	415	427	510
$W \times 10^6$	19.9	25.5	34.5	42.3	44.5	47.5	51.4	59.0	63.6	70.6	77.0	77.4	89.9	92.3

t^0	471	405	319	316	316	295	175
$W \times 10^6$	91.3	77.4	61.6	57.8	48.8	40.4	30.8;

mit 50% Zn (316°, 415°):

t^0	452	414	410	316	315	313	306	295	265	167	20.0	209	320	322	402
$W \times 10^6$	73.0	68.2	63.7	52.9	50.1	46.4	34.3	32.4	30.4	24.3	15.3	26.9	39.0	43.6	62.2;

mit 70% Zn (316°, 416°):

t^0	20.0	100	208	316	323	400	414	416	429	507
$W \times 10^6$	10.9	14.2	18.9	24.4	33.9	41.1	41.7	42.1 bis 48.4	52.5	53.7;

mit 90% Zn (316°, 416°):

t^0	19.8	150	316	318	325	414	416	430	498	477	416	416	350	295
$W \times 10^6$	6.7	10.7	15.6	17.7	20.4	25.4	32.0	36.4	36.4	36.6	35.4	30.8	21.1	15.1

Beim Erkalten der Legierung mit 50 At.-% Zn scheint die el. Leitfähigkeit einen Sprung zu machen. H. Rainy u. R. D. Clackson (*Proc. Edinb. Soc.* **13**, (1885/86) 686; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 721). Spez. Widerstand bei beginnender Erstarrung oder (von 6.93 bis 44.75 At.-% Zn) bei der Entmischungstemp. nach P. Müller (770):

At.-% Zn	0	1.55	4.43	6.93	10.02	17.87	20.2	29.16	40.4	44.75	100
$W \times 10^4$	0.946	0.932	0.948	0.956	0.975	0.991	0.970	0.977	0.902	0.877	0.3530

Spez. Leitfähigkeit der fl. Legierungen nach P. Müller:

Zn		Tempp.						
At.-%	Gew.-%	der Erstarr. oder Entmisch.	500	600	700	800	900	1000
0	0	1.057	0.973	0.933	0.894	0.858	0.826	0.795
1.55	0.49	1.074	0.985	0.942	0.902	0.865	0.831	0.800
4.43	1.44	1.055			0.918	0.880	0.847	0.814
6.93	2.3	1.045	1.020	0.976	0.938	0.903		
10.02	3.397	1.025		0.989	0.948	0.912		
17.87	6.44	1.009	.	1.005	0.962	0.926	0.892	
20.2	7.41	1.031		1.031	0.992	0.956	0.921	
29.16	11.52	1.024			1.003	0.965	0.930	
40.4	17.68	1.110				1.087	1.058	
44.75	20.38	1.142				1.135	1.104	
100	100	2.830	2.820	2.815	2.802	2.800		

Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe: N. Hesehus mit N. Georgiewski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 38). — EMK. von Pb mit 1% Zn [Ungleichförmigkeit der Legierung s. S. 727] gegen mit $PbCl_2$ überzogenes Pb in $ZnCl_2$-Lsg. 0.483 Volt (Zn 0.496). Laurie.

EMKK. gegen Pb/$PbCl_2$ in Schmelzen bei 515° nach REINDERS:

Legierung	Elektrolyt	Volt
Pb	89.7 $ZnCl_2$ 10.3 $PbCl_2$	0.063
99.9 Pb 0.12 Zn	99.16 $ZnCl_2$ 0.84 $PbCl_2$	0.110
99.7 Pb 0.30 Zn	99.41 $ZnCl_2$ 0.59 $PbCl_2$	0.185
99.65 Pb 0.35 Zn	99.79 $ZnCl_2$ 0.21 $PbCl_2$	0.204
89.36 Pb 10.64 Zn	99.9 $ZnCl_2$ 0.1 $PbCl_2$	0.277
3.16 Pb 96.83 Zn	99.9 $ZnCl_2$ 0.1 $PbCl_2$	0.278
Zn	$ZnCl_2$	0.283

d) *Chemisches Verhalten und Verwendung.* — Die Löslichkeit des Zn in Säuren wird durch Pb herabgesetzt. M. CENTNERSWER (*Z. physik. Chem.* **92**, (1918) 563). Verd. HNO_3 (1:20) greift in Legierungen mit 10% und weniger Pb das Zn stärker als das Pb an. ARNEMANN. Die Rk.-Geschwindigkeit beim Lösen in 5%ig. HNO_3 beträgt 23 für Zn mit 0.5 bis 2% Pb, 1.14 für Pb mit 1.4% Zn. Das den Legierungen mech. beigemengte Pb löst sich langsamer als das in Form der festen Lsg. (bis 2%) vorhandene, sodaß die Aetzflächen eine sehr rauhe Oberfläche erhalten. NOVAK. Die mittlere Löslichkeit in konz. H_2SO_4 verhält sich bei 1 bis 10 T. Zn auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 1.53:1, bei 100° wie 1.10:1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* **5**, (1883) 228). — Wird in verd. HCl (1:20 Vol.) gegossenes Zn, das 1.17% Pb (und 0.075 Sn) enthält, zur Anode gemacht, so bleiben 1.19% graphitartige Flittern einer Legierung von der Zus. Pb_2Zn (unter Vernachlässigung der in geringer Menge auftretenden Elemente) zurück. (Gef. 78.40% Pb, 12.04 Zn, 5.64 Sn, 3.15 Fe, 0.25 Cu, Summe 99.48.) OSMOND u. WERTH (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1802). Mit A. verd. HCl (1:100) verhält sich wie verd. HNO_3. ARNEMANN.

Verwendung für Rohre, ALLEN, für Zapfhähne (6% Pb), J. u. TH. HALL (*Engl. P.* 5551, 11. 10. 1827), für Zündhütchen und Pulverbehälter, G. T. KEY (*Engl. P.* 293, 4. 2. 1864), zum Ueberziehen von Fe und Stahl, The LOHMANN Co. (*D. R.-P.* 248 665, 30. 3. 1911), CL. MARK (*D. R.-P.* 319 734, 25. 8. 1915), zum Löten von Al (1 T. Pb, 2 Zn). J. S. RAE (*Engl. P.* 27 730, 29. 11. 1910).

B. *Sauerstoffverbindungen.* a) *Zinkplumbit (?).* — Alkal. PbO-Lsg. gibt mit alkal. ZnO-Lsg. einen weißen Nd. STRENG.

b) *Zinkplumbate.* α) *Verschiedenes.* — Kaliumplumbatlsg. gibt mit Kaliumzinkatlsg. einen Nd. FRÉMY. Mäßig konz. Lsgg. reagieren nicht. Aus der mit möglichst konz. Kaliumzinkatlsg. versetzten K_2PbO_3-Lsg. krist. in wenigen Stunden $K_2PbO_3,3H_2O$ (zur Darst. von Kristallen des letztern geeignet). Fügt man 4 bis 5 Vol. W. zu und zu der schwach opalisierenden Fl. nach 24 Stdn. stark verd. HCl, so fällt ein gelbbrauner flockiger Nd., der entsprechend dem Pb_2O_3 (PbO,PbO_2) zusammengesetzt ist, in dem aber ZnO das PbO nicht vollständig ersetzt hat. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert., Breslau* 1878, 27). — Bildet wahrscheinlich einen Bestandteil des „sublimierten Bleiweißes“ [S. 161, 291]. E. W. BUSKETT (*Eng. Min. J.* **83**, (1907) 760).

β) *Zinkmetaplumbat.* $ZnPbO_3,2H_2O$. — Man digeriert fein geschlämmtes $CaPbO_3,4H_2O$ mit einem schwachen Ueberschuß der gesättigten Lsg. von $ZnCO_3$ in Essigsäure mehrere Stunden, wäscht mit W. $Zn(C_2H_3O_2)_2$ fort, entfernt daraus entstandenes $Zn(OH)_2$ durch Digerieren mit verd. NaOH,

wäscht, saugt ab und trocknet zwischen Fließpapier über $CaCl_2$. M. Hoehnel (*Arch. Pharm.* **234**, (1896) 398). So kann kaum ein analysenreines Prod. erhalten werden. I. Bellucci u. N. Parravano (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 114). — Rotbraunes Pulver aus mkr. NaCl ähnelnden regulären Würfeln. — W. scheint selbst in der Hitze nicht zu wirken. NaOH löst nicht. Gibt sämtliche Rkk. der Plumbate: mit konz. H_2SO_4 Entw. von O, mit HCl Chlor. Verd. Säuren (z. B. HNO_3, Essigsäure) scheiden sämtliches Pb als PbO_2 ab. Hoehnel.

		Hoehnel.	
ZnO	22.76	22.93	23.01
PbO_2	67.13	67.52	67.63
H_2O	10.11	9.65	9.62
$ZnO,PbO_2,2H_2O$	100.00	100.10	100.26

C. *Schwefelverbindungen.* *Zinkbleisulfide.* — Mischerze aus Zinkblende und Bleiglanz sind technisch wichtig.

a) ZnS,4PbS. — Diese Zus. haben glänzende Bleiglanzwürfel, deren Pulver keine Spur Zinkblende zeigt. — Gef. von Hartley 78.47 % Pb, 4.97 Zn, 0.67 Fe, 15.07 S, Summe 98.19. H. A. Miers, E. G. T. Hartley u. A. Dick (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 583).

b) *Zinkhaltiger Bleiglanz.* — S. a. unter a). — Mineral von Broken Hill, das als gleichförmig angesehen wird, hat 15.50 % Zn und 60 bis 61 Blei. A. Liversidge (*Proc. Soc. N.-S.-Wales; Chem. N.* **74**, (1896) 113).

c) *Huascolith.* — Derber aus Huasco (Peru) hat 25.3 % Zn, 53.9 Pb, 20.8 S. Domeyko (*Phil. Mag.* [4] 25, (1863) 110), ist also $Zn_3Pb_2S_5$. C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig **1895**, 2. Suppl., 30). Ein entsprechendes Mineral findet sich in den Parac-Gruben, Bezirk Mateo (Prov. Huarochiri); ein ähnliches graues auf der Grube Podoresa, Huancamina (bei Ovas, Provinz Dos de Mayo) mit (nach Abzug von 14.5 % Gangart) 44.50 Zn, 26.86 Pb (0.88 Fe), 27.76 S, A. Raimondi (*Minéraux du Pérou*, Paris 1878, 202; *Z. Kryst.* 6, (1882) 633), ist also Zn_5PbS_6 (ber. 44.89, 28.59, 26.52). Rammelsberg (*1. Ergänz.*, **1886**, 135).

d) *Youngit.* — Solcher aus Ballarat (Victoria, Australien) enthält (außer 8.73 Fe) im wesentlichen 36.62 % Zn, 25.73 Pb, 27.28 S. J. B. Hannay (*Miner. Mag.* 2, (1878) 8; *Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 47). [S. a. unter Pb, Zn, Mn, S. 735.]

D. *Chlorverbindungen.* a) *Zinkbleichloride.* — Der Erstarrungspunkt des $ZnCl_2$ (261.5°) wird durch $PbCl_2$ nicht nachweisbar erniedrigt und die Unterkühlung bei 1 bis 10 % $PbCl_2$ ist so groß, daß das Eutektikum nicht sicher festgelegt werden kann. Es liegt jedenfalls zwischen 0 und 1 % $PbCl_2$. Der Erstarrungspunkt von $PbCl_2$ sinkt durch $ZnCl_2$. Auch bei der primären Krist. sind die Unterkühlungen sehr stark (teilweise 50°), sodaß geimpft werden muß. Die Tempp. der primären Ausscheidung sind dann:

% $ZnCl_2$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99	100
t°	501	472	414	390	355	332	321	304	285	273	262	261.5

Die Kurve verläuft konvex zur Konz.-Achse, wohl weil auch das Impfen nicht vollständig zur wahren Kristallisationstemp., deren Kurve konkav sein müßte, führt. G. Herrmann (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 281).

b) *Zinkbleioxychlorid.* $3ZnO,ZnCl_2$ *mit* $ZnCl_2,PbO$. *Bzw.* $Zn_5PbO_4Cl_4,14H_2O$. — S. a. S. 195 oben. — Man kocht lange gelinde 66%ige $ZnCl_2$-Lsg. mit gepulverter Bleiglätte, dekantiert, läßt erkalten und trocknet auf Porzellan oder nach dem Waschen mit A. auf Papier. — Feine stark glänzende Nadeln. — Die unter gleichen Bedingungen entstehenden Körper weisen etwa die gleiche Menge Cl, aber wechselnde von Zn und Pb auf. In den meisten Fällen scheint sich obige Verb. zu bilden. Z. B. gef. 42.81 % Zn, 20.32 Pb, 16.54 Cl (ber. für $Zn_5PbO_4Cl_4,14H_2O$: 43.18, 19.64, 16.84). G. André (*Compt. rend.* **106**, (1888) 854).

c) *Zinkbleisulfidchlorid.* $ZnCl_2,PbS$. — Man bringt das Gemenge von PbS mit einem großen Ueberschuß von $ZnCl_2$ auf etwa 200° und wäscht aus der weißen zerfließlichen porzellanartigen M. das überschüssige $ZnCl_2$ mit abs. A. aus. Enthält der A. einen Hundertteil W., so wird die M. braun, sobald $ZnCl_2$ nicht mehr in großem Ueberschuß vorhanden ist. Setzt man zur Schmelze mehr PbS, so entstehen gelbe und schließlich schwarze Verbb., die nichts mehr an A. oder W. abgeben. — Weißes Pulver. W. färbt gelb, dann schwarz. — Die [nicht angegebene] Analyse verschiedener Darstt. führt zu der Formel. A. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1667).

E. *Jodverbindung.* *Zinkbleijodid.* Zn_2PbJ_6. — Aus der gesättigten Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. ZnJ_2 beim Abkühlen im Dunkeln. Bildungswärme +0.74 WE. — Gelblich, kristallinisch. Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) +23.50 WE. Sehr hygroskopisch unter Zers. Beim Liegen an der Luft auf Fließpapier saugt dieses ZnJ_2 ein, während PbJ_2 zurückbleibt. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 404).

		MOSNIER.	
Zn	11.98	11.95	11.90
Pb	18.80	18.65	18.70
J	69.20	68.95	69.05
Zn_2PbJ_6	99.98	99.55	99.65

F. *Bor- und Kohlenstoffverbindungen.* a) *Zinkbleiborat.* — Siehe S. 427 unten.

b) *Zinkbleicarbonate.* b[1]) *Basisch.* $Zn_2(OH)_2CO_3,3Pb(OH)_2$(?). — Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. — Anhaltendes Schütteln von stark überschüssiger basischer Bleiacetatlsg. mit $Zn_2(OH)_2CO_3$. — Aehnelt als Farbstoff sehr dem Bleiweiß. NH_4Cl_2Lsg. entzieht das $Pb(OH)_2$, Rohrzuckerlsg. nicht. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 383).

b[2]) *Normal.* α) *Iglesiasit.* — Rhombische Kristalle vom Monte Poni bei Iglesias (Sardinien) enthalten 7.02% $ZnCO_3$ und 92.10 $PbCO_3$. Summe 99.12. KERSTEN (*Schw.* **65**, (1832) 365). Es liegt also eine isomorphe Mischung $ZnPb_6(CO_3)_7$ vor. RAMMELSBERG (*Handb.* II, 223). Aus Radzienkau (Schlesien), D. 6.187, mit 3.41 ZnO, 78.65 PbO. H. TRAUBE (*Z. d. Geol. Ges.* **46**, (1894) 57).

β) *Bleihaltiger Zinkspat.* — Der von Nertschinsk hat 1% PbO auf 62.21 ZnO. KOBELL (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 480).

c) *Zinkbleiacetate.* *Das System.* — Der Schmp. des $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (204°) sinkt durch $Zn(C_2H_3O_2)_2$ (244°) bis etwa 160° bei dem Eutektikum $[Zn(C_2H_3O_2)_2,3Pb(C_2H_3O_2)_2]$ und steigt dann etwas langsamer. — Die Elektrolyse der Schmelze des Eutektikums (175°, 0.06 Amp./qcm) ergibt geringe Mengen Gasgemisch mit 17 bis 47% H, 1 bis 2.6 O, 24 bis 32 CO, 19 bis 43 CH_4, 0 bis 13 C_2H_6 und 2 bis 11 C_nH_{2n}. J. PETERSEN (*Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 329).

d) *Zinkbleicyanid.* $Zn_2Pb(CN)_6$ (?). — Aus Bleisalzen durch $K_2Zn(CN)_4$. — Weißes Pulver. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* **42**, (1837) 114).

G. *Leichtmetalle neben Blei und Zink.* a) *Bleizinkkalium(natrium).* — Wie Pb-Sb-K(Na) [S. 709]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

b) *Bleizinkbaryum.* — Wie Pb-Ba [S. 579] als Lötmittel brauchbar. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359812, 15. 11. 1917).

c) *Calciumzinkbleicarbonat.* — *Aragonit* von Tarnowitz enthält 97.62 (98.09)% $CaCO_3$, 1.38 (1.06) $ZnCO_3$, 0.80 (0.46) $PbCO_3$. H. TRAUBE (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 411).

d) *Magnesiumhaltiges Zinkblei.* — Eine Legierung von Pb mit 3.3% Zn und 1.7 Mg hat geringe Abnutzung, kleinen Reibungswiderstand, hohe Schmierfähigkeit und große Dehnbarkeit. Sie soll billiger und bequemer als das gewöhnliche Lagermetall hergestellt werden können. K. HUNGER (*D. R.-P.* 309243, 6. 1. 1918).

e) *Aluminium neben Zink und Blei.* e[1]) *Allein.* α) *Allgemeines.* — Gleichförmig bleibende Schmelzen können nur Zn-Al in jedem Verhältnis zu Pb enthalten, während das Verhältnis von Pb-Al und Pb-Zn zu dem dritten Bestandteil begrenzt ist. C. R. A. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1017). — Härte und Elastizität bei tiefen Tempp.: L. Guillet u. J. Cournot (*Compt. rend.* **174**, (1922) 384).

β) *Aluminium- und bleihaltiges Zink.* — Man schm. 99.1 bis 99.9% Zn mit 0.9 bis 0.1 Pb bei 350° bis 450° unter Vermeidung von Oxydation, setzt 0.001 bis 0.9% Al fest oder fl., als solches oder als Legierung, sowie nach innigem Mischen $AlCl_3$ oder ein anderes Flußmittel zu, streicht ab, gießt in Formen, walzt nach dem Abkühlen auf 200° bis 150°, läßt bei 200° bis 250° an und wiederholt Walzen und Anlassen, bis Dicke und Eigenschaften die gewünschten geworden sind. — Außerordentlich zähe und fest, hämmerbar, gut zu pressen und zu stanzen, auf große Längen auswalzbar. Besonders bewährt hat sich 99.85 Zn, 0.1 Al, 0.05 Pb. Geeignet zur Herst. von Bändern und Drähten. Th. A. Bayliss u. B. G. Clark (*D. R.-P.* 260484, 12. 5. 1912). — Eine Legierung aus 98.6 Zn, 1.3 Pb, 0.1 Al ist in galvanischen Elementen brauchbar. C. A. J. H. u. H. E. R. Schroeder (*Engl. P.* 22956, 29. 11. 1893).

e[2]) *Mit Magnesium.* — Zn wird durch Legieren mit Pb, Mg und Al wirksamer beim Fällen von Edelmetallen aus Cyanidlsgg. Ch. W. Merril (*Am. P.* 1063568/70, erteilt 3. 6. 1913).

H. *Silicium bzw. Chrom neben Blei und Zink.* a) *Zinkbleisilikate.* — S. a. S. 608. — Bleisilikat löst bei 1000° 13 bis 14% ZnO, bei 850° 7 bis 10. A. D. Holdcroft (*Trans. Engl. Ceram. Soc.* 9, 37; *Sprechsaal* **44**, (1911) 85). — Im wesentlichen Zinkbleisilikat R_2SiO_4 ist der *Bleizinkchrysolith*, der sich in Drusen des erstarrten Röstguts von Bleierzen aus dem Triasdolomit von Kaltwasser bei Raibl in sehr feinen Nadeln bildet. Rhombisch. Isomorph mit Monticellit ($CaMgSiO_4$). Schlecht ausgebildete Prismen von n{120}, a{100} und r{320}. (120):($\bar{1}$20) = 66° 45′. D. 5.214. — Gef. 1.99% MgO, 18.16 ZnO, 61.50 PbO, 1.69 FeO, 16.62 SiO_2, Summe 99.96 (ber. für $Mg_2Zn_7Pb_{10}Fe(SiO_4)_{10}$ 1.87, 17.05, 62.57, 1.68, 16.83). P. P. Heberdey (*Z. Kryst.* **21**, (1893) 62).

b) *Alkalizinkbleisilikate.* — In 4%ig. Essigsäure meist erheblich löslicher als Alkalialuminiumbleisilikate. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Al_2O_3 sehr vermindert. P. Bartel (*Keram. Rdsch.* **1919**, 9).

c) *Zinkbleichromat.* — Setzt sich in Smee'schen Elementen (Pb,Zn,HNO_3,H_2SO_4,K_2CrO_4) ab. J. J. W. Watson u. Th. Slater (*Engl. P.* 595, 1. 11. 1852).

J. *Vanadiumverbindungen. Zinkbleivanadate.* a) $ZnPb(OH)VO_4$. — Im wesentlichen. Genau nach Genth u. vom Rath $Pb_2(OH)$ (V,As,P)O_4, (Zn,Mn,Cu,Fe)$_2$(OH)-(V,As,P)O_4. — *Descloizit.* — Prismatisch, in kleinern Kristallen häufig pyramidal. Ueberwiegend {111}, sonst noch {110} und {010}. Monoklin oder rhombisch. Für ersteres ist Websky (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 672); für letzteres Des Cloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 78), Dana (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 131), auch nach den optischen Eigenschaften Des Cloizeaux (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 139, 191). D. 5.8 bis 6.2. Härte 3.5. Rotbraun bis schwarzbraun, kirschrot, bräunlichgrün; durchscheinend, stark glänzend. — Der von der Sierra Grande-Grube, Lake Valley, Donna Anna County, New Mexico, bildet I. rotbraune (auch noch mehr rote, selten orangegelbe) mkr. und kleine Kristalle von bräunlich hell orangefarbenem Pulver, D. 6.105 und 6.108, oder II. rötlich-kastanienbraune etwas größere, oder III. noch größere schwärzlich-braune und schwarze, in durchfallendem Lichte harzbraune Kristalle von dunkelgrauem Pulver mit gelblichem Strich, D. 5.814 und 5.882. — Spratzt beim Erhitzen unter Abgabe des H_2O und schm. leicht zu schwarzer Schlacke. F. A. Genth u. G. vom Rath (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 464). L. in k. verd. HNO_3. Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 72). S. a. Schrauf (*Pogg.* **116**, 355; *J. B.* **1862**, 754); Roscoe (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 109).

		Genth.		Rammelsberg.		Genth.	Hillebrand.		Brunlechner.		
		I.	III.	I.	II.		I.	II.	I.	II.	III.
ZnO	20.05	17.41	13.91	16.60	20.93	12.70	15.94	17.73	19.52	16.86	15.80
PbO	55.20	56.12	56.36	56.48	54.35	54.52	55.93	56.01	55.85	56.40	56.06
V_2O_5	22.52	21.65	21.35	22.74		19.99	20.80	20.44	20.50	22.69	22.50
H_2O	2.23	2.37	3.39	2.34		2.62	4.37	2.45	2.58	2.48	2.39
$2ZnO,2PbO,V_2O_5,H_2O$	100.00	99.49	99.46	99.56		100.17	99.82	100.07	99.61	99.40	99.29

Mittel aus den Analysen von je 3 verschiedenen Proben. Summe in I. mit 0.49 Mn, 0.15 FeO, 1.10 CuO, 0.20 As_2O_5; in III. mit 2.74 MnO, 0.30 FeO, 0.87 CuO, 0.04 P_2O_5, 0.50 As_2O_5. Genth bei Genth u. vom Rath (465, 467). — Aus der Provinz Cordoba, Argentinien: I. dunkle Kristalle, D. 6.080; II. hellbraune, D. 5.915. Summe bei I. mit 1.16 MnO, 0.24 Cl. C. F. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 652; *Z. d. Geol. Ges.* **32**, (1880) 708). S. a. Döring bei Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 1. Ergänzungsheft, Leipzig **1886**, 77). — Aus San Luis Potosi, Mexiko. Gelblichbraune strahlige Fasern und Säulen, D. 6.203. Mittel aus 3 Analysen; Summe mit 6.58 CuO, 0.13 P_2O_5, 3.63 As_2O_5. J. A. Genth (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. **1887**; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 294). — I. Gelb, derb, aus der Mayflower-Grube, Beaverhead Co., Montana; II. gute Kristalle aus der Commercial-Grube, Georgetown, New Mexico. Summe bei I (II) mit 2.05 (1.19) CaO, MgO, FeO, CuO (1.15, 1.05), 0.27 (0.26) P_2O_5, 0.32 (0.94) As_2O_5, 0.18 (1.01) SiO_2. W. F. Hillebrand (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **64**; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, (1889) 434). — Aus Obir (Kärnten). I. Dunkle, II. helle Kristalle, oft kugelig verwachsen; III. krumme schalige Krusten. In obigen Summen noch 1.16, 0.65, 0.46 MnO; —, 0.32, 2.08 FeO. Außerdem sind Cl, Fe_2O_3, SiO_2, CaO in Spuren vorhanden, P_2O_5 und As_2O_5 nicht. A. Brunlechner (*Carinthia* **1892**, Nr. 2; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 626).

Der fast immer vorhandene Gehalt an *Mangan* wird bisweilen ziemlich erheblich: Harzartig aussehende Kristalle aus Argentinien haben 13.15 ZnO, 53.36 PbO, 23.05 V_2O_5, 2.27 H_2O; mit 4.56 MnO, 0.56 FeO, 1.21 CuO, 0.08 Cl, 0.11 As_2O_5, 0.78 Unl. Summe 99.13. F. N. Guild (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 321). Von zweifelhafter Genauigkeit erscheinen zwei Analysen von Damour, die im Mittel gaben 2.04 ZnO, 5.32 MnO, 54.70 PbO, 1.50 Fe_2O_3, 0.90 CuO, 0.32 Cl, 24.46 V_2O_5, 2.20 H_2O und 9.44% unl. Rückstand (mit 6 Mn_2O_3, 3.44 SiO_2). — Aehnliches wie für Mn gilt vom Gehalt an *Kupfer* [s. a. V, 1, 1328]. So zeigen dunkelbraune Rinden aus Zacatecas (Mexiko), D. 6.205, 12.24% ZnO, 54.93 PbO, 6.74 CuO, 18.95 V_2O_5, auch 3.82 As_2O_5. Hierher gehört auch der von Frenzel (*Miner. Mitt.* [2] **3**, (1880) 506) beschriebene dunkelbraune stengelige *Tritochorit* aus Mexiko oder Südamerika, D. 6.25, mit 11.06 ZnO, 53.90 PbO, 7.04 CuO, 24.41 V_2O_5, 3.76 As_2O_5, S. L. Penfield (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **26**, (1883) 176).

b) $Zn_3Pb_3(VO_4)_4$. *Oder* $Zn_9Pb_{12}(VO_4)_{14}$. — ***Eusynchit.*** — Auch als *Aräoxen* bezeichnet. Doch ist dieser Name besser den arsenhaltigen Arten [S. 735] vorzubehalten. — Eine ähnliche Formel gibt Baerwald einem Ueberzuge auf Pyromorphit [S. 425]. — Rot oder gelblichrot; derb, knotig, stalaktitisch, kugelig und traubig, als radialfaseriger Ueberzug. D. 5.6 bis 5.8. Härte 3 bis 4.

	Berechnet für $Zn_3Pb_3(VO_4)_4$	Berechnet für $Zn_9Pb_{12}(VO_4)_{14}$	Czudnowicz.	Rammelsberg.	
ZnO	20.30	15.56	21.41	15.30	16.27
PbO	55.88	57.13	53.91	57.66	57.38
V_2O_5	23.82	27.31	19.17		
	100.00	100.00	100.00		

Aus Hofsgrund bei Freiburg. — D. 5.53; Summe mit 5.51% SiO_2 (Spur P_2O_5). Czudnowicz (*Pogg.* **120**, (1863) 17). — D. der ersten Probe 5.596, der zweiten 5.462; jene mit 0.68 CuO, 1.14 P_2O_5, 0.50 As_2O_5, Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1864**, 33; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 413); diese mit 1.54 P_2O_5. Rammelsberg (*Handb.*, Ergänz. I, 91). — „Eusynchit" vom Schauinsland (Schwarzwald) hat 16.64% ZnO, 55.65 PbO, 22.25 V_2O_5, 2.99 H_2O, sowie 1.91 P_2O_5, Spur As_2O_5, J. Lang (*Beitrag zur Kenntnis der Erzlagerstätte am Schauinsland, Dissert., Freiburg* **1903**; *Mitt. Bad. Geol. Landesanst.* **1903**, 504); ist also Descloizit. Fr. Schumacher (*Z. prakt. Geol.* **19**, (1911) 1).

c) *Aehnliche Mineralien.* — Ein Mineral aus Laurium (dünne Anflüge auf Quarz) hat 18.40% ZnO, 50.75 PbO, 25.53 V_2O_5, 4.25 H_2O (1.53 CaO). F. Pisani (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 41). — Bleiärmer und wasserhaltig ist *Hügelit.* — Nadelförmige Kristalle. 0.48954 : 1 : 0.38372, $\beta = 60^\circ 12'$. — Gef. in dem von einer alten Grubenhalde von Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald) 32.59% PbO. I. Dürrfeld (*Z. Kryst.* **51**, (1912) 278; **63**, (1914) 183). — Bei einem natürlichen [Zink?-] Bleivanadat aus dem Castle Dome-Bezirk,

Arizona, sind die größern Kristalle meist braun, die kleinern orange, gelb und gelbbraun, auch karmesinrot, wachsglänzend. W. P. Blake (*Min. Scient. Press*, 13. 8. **1881**; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 522).

K. *Die übrigen Metalle mit Blei und Zink.* a) *Manganverbindungen.* a[1]) *Manganzinkbleisulfid.* 2MnS,6ZnS,PbS. *Oder* annähernd MnS,5ZnS,PbS. — *Youngit.* — (Aus dem Harz?). I. Bleiglanzähnlich, Härte von Eisenglanz (6), D. 362; II. bis IV. dunkeler, grobkristallinisch, Bruch gußeisenähnlich, D. 3.59. J. B. Hannay (*Miner. Mag.* **1**, (1877) 149; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 110).

	Berechnet	I.	Berechnet	II. (Hannay)	III. (Hannay)	IV. (Hannay)
Mn	11.05	11.13	6.64	6.93	6.77	7.00
Zn	39.26	40.07	37.81	38.46	37.92	37.75
Pb	20.78	20.92	25.01	24.22	24.58	22.18
S	28.91	28.85	27.83	27.50	26.93	28.99
	100.00	100.97	100.00	99.94	99.00	99.06

Die erste Berechnung für $Mn_2Zn_6PbS_9$, die zweite (einschließlich 2.71 Fe) für 5 MnS, 24 ZnS, 5 PbS, 2 FeS. Die Summen in II. bis IV. einschließlich 2.83, 2.80, 3.14 Fe. Hannay.

a[2]) *Manganzinkbleivanadat.* — S. unter $ZnPb(OH)VO_4$ [S. 734].

b) *Vanadatarsenate.* — Isomorphe Mischungen. — *Araeoxen.* $Zn_9Pb_9(VO_4)_8(AsO_4)_4$. — Rote, ins Braune gehende Trauben. D. 5.79. Kobell (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 496). — Aus Dahn unfern Niederschlettenbach (Rheinbayern) mit 16.3% ZnO, 48.7 PbO, Kobell; 18.36 ZnO, 53.26 PbO, 17.04 V_2O_5, 10.66 As_2O_5, Summe 99.32 (ber. von Rammelsberg 18.52, 51.11, 18.62, 11.71). Bergemann (*N. Jahrb. Miner.* **1857**, 397). S. a. Pisani; Fischer u. Nessler (*Ber. Ges. Naturw. Freiburg* **1854**, Nr. 3, 33; *J. B.* **1855**, 964).

c) *Antimonhaltige Legierungen.* — Bei längerm Stehen der Schmelze bleibt sie nur gleichmäßig, wenn der Gehalt an Sb über einer bestimmten Grenze liegt. Ist er niedriger, so bilden sich zwei Schichten von verschiedener D., von denen die obere eine gesättigte Lsg. von Pb in Zn-Sb, die untere eine von Zn in Pb-Sb ist. Je größer die Menge von Sb ist, umso mehr Pb oder Zn wird gel. Die Menge von Sb, die in die beiden Legierungen eingeht, hängt von der Temp. und von dem Verhältnis Pb : Zn ab. C. R. A. Wright u. C. Thompson (*Proc. Roy. Soc.* **48**, (1890) 26). Pb-Sb und Zn-Sb ist fl. in jedem Verhältnis mit dem dritten Bestandteil mischbar, Pb-Zn nur in begrenztem mit Sb. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1017). Mit wachsender Temp. wird die Grenze für Sb herabgesetzt. Wright (1018). In den geschm. Legierungen ist Pb mit Zn beschränkt, Sb mit Pb einerseits und Zn andrerseits unbegrenzt mischbar. Läßt man die gut durchgerührte Schmelze bei 650° einige Stdn. ruhig stehen [vgl. Pb, Sn, Al und Pb, Sn, Zn], so bleibt sie gleichförmig, wenn sie nicht unter 26.5% Sb (neben 38.1 Pb und 35.4 Zn) enthält. Dann nähert sich das Verhältnis Pb : Zn der Formel $PbZn_8$ [s. dagegen Pb, Cd, Zn und Pb, Sn, Zn]. Die andern Schmelzen sondern sich in je eine schwerere und leichtere Legierung, zwischen die sich das Sb folgendermaßen verteilt:

Schwerere Legierung			Leichtere Legierung			% Sb im Ueberschuß in der leichtern gegen die schwerere Legierung.
Pb	Zn	Sb	Pb	Zn	Sb	
93.87	3.44	2.69	2.27	93.13	4.60	+ 1.91
87.02	5.87	7.11	7.53	81.06	11.44	+ 4.30
85.22	6.41	8.37	13.52	69.73	16.75	+ 8.38
80.81	9.42	9.77	17.46	60.21	22.33	+ 12.26
67.17	17.38	15.45	24.34	48.98	26.68	+ 11.23
53.65	25.35	21.00	29.55	43.34	27.11	+ 6.11
48.48	28.72	22.80	30.36	41.49	28.15	+ 5.35

C. R. A. Wright (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1892/3) 539).

Amerikanisches Antifriktionsmetall hat 78.94 % Pb, 19.60 Sb, 0.98 Zn, solches nach DUNLEVIC u. JONES 60 Pb, 20 Sb, 20 Zn. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 260). — Zum Schutz von Fe und Stahl dienen Legierungen aus 50 T. Zn, 34 Pb, 16 Sb, E. MOREWOOD u. G. ROGERS (*Engl. P.* 11476, 7. 12. 1846); aus 91 % Pb, 8 Sb, 1 Zn. J. S. SCHUELER für KEYSTONE STEEL AND WIRE Co. (*Am. P.* 1357907, 15. 7. 1916).

d) *Wismuthaltige Legierungen.* — Gleichförmig bleiben die Schmelzen bei allen Verhältnissen von Pb-Bi zu Zn, dagegen nur bei beschränkten von Zn-Bi oder Pb-Zn zu dem dritten Bestandteil. WRIGHT (1017). Schmelzsicherungen für el. Lampen bestehen aus Pb, Zn und Bi zu gleichen Teilen. C. W. HARRISON (*Engl. P.* 1412, 20. 5. 1857).

Blei und Cadmium.

A. *Cadmiumblei.* a) *Darstellung.* — 1. Man schm. die Metalle im Tiegel unter Aufleiten von Gas, kühlt sehr schnell ab und schm. mehrfach um. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 22). — 2. Cd fällt aus verd. Pb-Lsgg. leicht krist. Pb. Vielleicht sind auch Cd-haltige Ndd. zu erhalten. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 637).

b) *System.* — Einzelheiten zu diesen Angaben s. unter c). — Pb mischt sich fl. mit Cd in allen Verhältnissen. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **48**, (1890) 25). Die Schmelzen entmischen sich nicht, F. MYLIUS u. R. FUNK (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 158); auch nicht bei längerm Stehen, C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1016). — Die Erstarrungspunktkurve besteht aus zwei von den Schmpp. der Bestandteile abfallenden Aesten, die sich im eutektischen Punkte bei 21 % Cd [16 % auf S. 62 der Dissert. wohl Druckfehler] und 249° schneiden. Der Ast auf der Pb-Seite ist schwach konkav gegen die Temp.-Achse. Der andere steigt vom eutektischen Punkt allmählich schwach konvex bis 71 % Cd und 278° und dann steil zum Schmp. des Cd an. A. W. KAPP (*Ueber vollst. Gefrierpunktskurven binär. Metallleg., Dissert., Königsberg* **1901**, 54, 62 und Tafel; *Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 771). Das Eutektikum liegt bei 17.4 % (27.96 At.-%) Cd und 247.3°, W. E. BARLOW (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1392; *Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 182); bei 23 At.-% Cd und 249° [im Original Druckfehler: 67 At.-% Cd, 149°], A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 152); bei 20 % Cd und 249°. M. WAEHLERT (*Met.* **1920**, 231). Der Kurvenast auf der Cd-Seite, wie ihn KAPP zeichnet [s. a. das Diagramm nach At.-% bei STOFFEL], hat einen deutlichen Inflexionspunkt bei 280° und 75 At.-% Cd, weil die vierfache abs. Schmelztemp. ($4 \times 593 = 2372$) größer ist als die mol. Schmelzwärme der Cd (1530 cal.). STOFFEL. — Die halb erstarrten Schmelzen geben verhältnismäßig bleiarme Kristalle und bleireiche Mutterlaugen. Eine Verb. PbCd besteht nicht. MYLIUS u. FUNK. Aus der kritischen Kurve der Pb-Cd-Zn-Legierungen ergibt sich die Verb. Pb_2Cd. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1018). — Während die gef. abnorme Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Cd durch Pb (4.4) gleich der ber. (4.5) ist, ist die des Pb durch Cd (4.1) bzw. 3.62) niedriger als die ber. (6.5), C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* **62**, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* **6**, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 911, 907, 903), sodaß Pb mit bis 4 At.-% Cd [2.3 Gew.-%] Mischkristalle bildet. STOFFEL. Pb löst sich wenig in festem Cd [auch E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 399)]; auf der Bleiseite ist etwa 3 % Cd die Grenze der Mischbarkeit. BARLOW (183).

Auf das Fehlen von Verbb. [und Mischkristallen] deutet die geringe Abweichung der ber. spez. Vol. von den gef. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 295). — Nach der el. Leitfähigkeit sind die Legierungen Lsgg. des einen Metalls im andern, A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 195); sind

die festen Metalle nicht merklich mischbar. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 401, 430). — Nach den Potentialen bestehen Verbb. [und Mischkristalle] wahrscheinlich nicht. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 679 [I]; **65**, (1894) 1037) [II]). Sie ergeben Mischkristalle bis über 4 At.-% Cd. M. HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 140). Für den aus dem Zustandsdiagramm folgenden gesättigten Mischkristall mit 0.09 Mol. Cd ergibt sich diese Konz. auch aus dem Sprung der EMK. der Kette Pb-Cd_x/n.$CdSO_4$/Cd. P. FUCHS (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 84, 87). — Auf die B. von Pb_2Cd deutet die Konstitution mancher (zinkarmer) Pb-Cd-Zn-Legierungen [s. diese]. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1892/3) 534).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Mechanische.* — $D._0^t$ nach M. HOLZMANN bei MATTHIESSEN (33) [$D._0^{13.5}$ für Pb 21.376, $D._0^{10.5}$ für Cd 8.655; Pb = 207.4, Cd = 112]:

Zus.	Pb_6Cd	Pb_4Cd	Pb_2Cd	PbCd	$PbCd_2$	$PbCd_4$	$PbCd_6$
t°	14.8	9.2	13.4	11.7	14.7	12.0	13.7
$D._0^t$ gef.	11.044	10.950	10.656	10.246	9.755	9.353	9.160
$D._0^t$ ber.	11.088	10.966	10.663	10.246	9.780	9.364	9.173

Das spez. Vol. der Legierungen mit p% Cd läßt sich ber. nach v = 0.08791 + 0.0002763 p. Größte Abweichung + 0.00035 bei p = 8.3. MAEY. — Cd härtet Pb etwa ebenso wie Sb, entsprechend der Effikazität 10.1. Glühen bei 220° bis 270° erweicht die Legierungen von 8% Cd ab. Im einzelnen wird die Kegeldruckhärte des Pb (5) durch 0.5% Cd 9.1 bis 9.2 abgeschreckt. (8.9 bis 9.4 geglüht), 1% 9.5 bis 10.2 (9.7 bis 10.1), 2% 11.6 bis 12.2 (12.6 bis 12.7), 8% 16.7 bis 19.8 (14.2 bis 14.5). P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 175, 168). Pb mit 3 bis 10% Cd ist hart. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 320096, 28. 6. 1917). Die bleireichern Legierungen lassen sicht schlecht polieren. Das weichere Pb bedeckt leicht das härtere Eutektikum. FUCHS (85). — Sehr dehnbar. WOOD (*Chem. N.* **6**, (1862) 135).

Der *Erstarrungspunkt* des Pb und des Cd erfährt durch geringe Mengen des andern Bestandteils nach HEYCOCK u. NEVILLE folgenden Abfall für 1 At.-% [s. a. S. 114]:

At.-% Cd im Pb	0.0865	0.188	0.435	0.900	1.967	3.059	4.906;	Pb in Cd	0.837	1.372
Atom. Abfall	3.93	4.05	4.1	4.13	4.03	3.95	3.83		4.36	4.45

Temp. der beginnenden Erstarrung bei 2.616 At.-% Cd 313.5°, bei 5.209% 300°. P. MÜLLER (*Metall.* **7**, (1910) 769); nach BARLOW (181):

Gew.-% Cd	0	10	15	16.5	18	20	30	40	50	60	70	80	90	100
At.-% Cd	0	16.99	24.55	26.70	28.82	31.54	44.13	55.12	64.82	73.44	81.13	88.05	94.31	100
t°	327.0	271.0	252.0	249.2	248.4	253.5	265.0	272.6	275.5	278.4	281.6	290.2	301.0	320.7

Der Schmp. des Pb (326°) sinkt bei Zugabe von Cd bis auf 249° bei 20% und steigt dann wieder (bis 321° für Cd); der einer Legierung mit 8 bis 9% Cd ist etwa 280°. CH. W. HILL (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 170). Die Legierung mit 8.5% Cd beginnt bei 249° zu schm. und schm. vollständig bei 280°. G. P. LUCKEY für WESTINGHOUSE EL. & MFG. Co. (*Am. P.* 1333666, 13. 3. 1918). [Einzelne Erstarrungspunkte s. a. unter Pb, Cd, Bi, S. 740.]

Thermo-EMK. gegen Pb: BATTELLI (*Atti Ist. Venet.* [6] **5**, (1887); *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 269). — *El. Leitfähigkeit* (hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100) nach MATTHIESSEN mit M. HOLZMANN (208) [umgerechnet in cm-g-sec × 10^{-4} von GUERTLER (*a. a. O.*, 401; *Jahrb. Rad.* **5**, (1908) 41, 42); nach den Kurven dort]:

Vol.-% Pb	89.43	84.93	73.81	58.49	41.33	26.05	19.02
Zus. nach	Pb_6Cd	Pb_4Cd	Pb_2Cd	PbCd	$PbCd_2$	$PbCd_4$	$PbCd_6$
t°	22.1	23.0	18.5	21.8	21.2	20.7	21.4
Leitf. nach M.	[illegible]	8.99	10.20	12.61	14.63	17.70	18.98
„ „ G.	5.5	6	7	[illegible]	10	12	12.8

Die gef. Leitfähigkeit entspricht [annähernd] der ber., MATTHIESSEN; d. h.

steht im Verhältnis der Vol. der Einzelmetalle. Bezogen auf Ag, hart gezogen, bei 0° = 100, ist die von Pb_6Cd (10.57 Vol.-% Cd) $\lambda = 9.287 - 0.032501\,t + 0.00006743\,t^2$, oder $\lambda = 9.155 - 0.032041\,t + 0.00006647\,t^2$; von $PbCd_6$ (16.04 Vol.-% Pb) $12.510 - 0.048619\,t + 0.0001087\,t^2$. Die von Pb_6Cd nimmt durch eintägiges Erhitzen auf 100° etwas zu, dann wieder ab; die von $PbCd_6$ durch ein- und zweitägiges Erhitzen auf 100° etwas zu. A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 25, 41, 23). Aus der obigen zweiten Formel für λ ergibt sich der Widerstand W, aus der für die meisten reinen Metalle geltenden $\lambda = 100 - 0.37647\,t + 0.0008340\,t^2$ der Wert W^1 nach MATTHIESSEN u. VOGT (55):

t°	0	20	40	60	80	100
W	1092 9	1171.0	1253.1	1338.7	1424.5	1510.6
W^1	1005.0	1083.0	1164.9	1249.8	1335.8	1422.2

$W - W^1$ hat für alle Tempp. denselben Wert (rund 88). MATTHIESSEN u. VOGT (54). Für Pb_6Cd Leitfähigkeit bei 100° gef. 6.62, ber. 7.03: proz. Abnahme gegen 0° gef. 27.74, MATTHIESSEN u. VOGT (52); Widerstand gef. (W) bei 100° 1510.6, 0° 1092.9 (ber. W^1 = 1422.2, 1005.0), W_{100}-W_0 = 417.7, W^1_{100}-W^1_0 = 417.2, W_{100}-W^1_{100} = 81.4, W_0-W^1_0 = 87.9). MATTHIESSEN u. VOGT (52). — Einfluß des Drucks auf die el. Leitfähigkeit: B. BECKMAN (*Ark. Mat. Astr. Fys.* **7**, (1912) 1).

Spez. Widerstand (W) und Leitfähigkeit (L) der fl. Legierungen nach P. MÜLLER 768):

	Cd		Tempp.							
	At.-%	Gew.-%	Schmp.	400	500	600	700	800	900	1000
$W \times 10^{-4}$	0	0	0.946	0.980	1.026	1.072	1.118	1.164	1.211	1.257
	2.616	1.44	0.932	0.971	1.016	1.061	1.106	1.151		
	5.209	2.9	0.920	0.965	1.009	1.054	1.098	1.143		
$L \times 10^{-4}$	0	0	1.057	1.020	0.973	0.933	0.894	0.858	0.826	0.795
	2.616	1.44	1.075	1.033	0.985	0.943	0.903	0.869		
	5.209	2.9	1.087	1.036	0.991	0.948	0.911	0.873		

Temp.-Koeffizient des Widerstandes für 0 At.-% Cd $a \times 10^3 = 0.488$. 2.616% 0.483, 5.209% 0.486. MÜLLER (769). — *Potentiale*: Die Legierungen sind etwas stärker elektropositiv (—0.176 Volt bei 5% Cd) gegen Pb als das Cd (—0.197), erlangen aber durch Amalgamieren dieselbe EMK. LAURIE (II). Die EMK. der Legierung mit 3% Cd [wohl gegen mit $PbCl_2$ übezogenes Pb in $CdCl_2$-Lsg.] ist 0.264 Volt, während Cd 0.322 hat. LAURIE (I). — EMK. der Kette $PdCd_x$/n. $CdSO_4$/Cd nach FUCHS (84, 87):

	Mol. Cd	0.00	0.06	0.07	0.085	0.095	0.100
Millivolt, elektrometr.	sofort	210	30	115	110	10	10
	nach 3 Tagen	150	123	150	162	45	34
Millivolt, Kompensationsverf.			133	152	163	36	39;

bei 1.8 Mol.-% Cd 145 bis 146 Millivolt, bei 3.63 Mol.-% 70 bis 140, bei 9.20 Mol.-% —0.2 bis 10. HERSCHKOWITSCH.

d) *Chemisches Verhalten und Verwendung.* — Die mittlere Löslichkeit in konz. H_2SO_4 verhält sich bei 1 bis 10 T. Cd auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 0.86 : 1, bei 100° wie 1.10 : 1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). Auch bei Stromdurchgang widerstehen Legierungen mit 3 bis 10% Cd dem Angriff durch [verd.] H_2SO_4 gut. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. — In $CdSO_4$-Lsg. werden beim Durchgang schwacher Ströme (in Elementen) Legierungen mit 0.06 bis 0.085 Mol. Cd mit der Zeit blind. Auf den Cd-reichern (und auf Cd) bildet sich ein weißer Nd. von basischen Cadmiumsulfaten. FUCHS (85).

Verwendung: Als *Lagermetalle* [vgl. *Met.* **1919**, 301]; so *Touceda*-Metall mit 8% Cd, Schmp. ~280°, für gewöhnliche Lager; mit 14 Cd, Schmp. ~265°, für Armaturen; mit

18 Cd, Schmp. 255°, für stark belastete Lager. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 306); M. v. SCHWARZ (*Legier.*, Stuttg. 1920, 94). — Für die Träger der wirksamen M. el. *Bleisammler.* [S. a. Pb, Cd, Zn, S. 741.] ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. — Als *Lote* nicht recht brauchbar, am meisten noch die mit 8 bis 9% Cd, die eine feste Lötstelle geben. Zusatz von Zn verbessert die Eigenschaften und vergrößert den Anwendungsbereich. CH. W. HILL (*Met. Chem. Engng.* 19, (1918) 170). Brauchbar sind Legierungen mit 10 bis 6% Cd. Der hohe Schmp. und die große Bruchfestigkeit der Lötstelle macht die Legierung mit 8.5% Cd zum Verlöten der Kommutator-Leitungen in el. Motoren geeignet. LUCKEY. — Zur Unters. des *Bleispektrums* geeignet. T. R. MERTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 96, (1920) 388).

B. *Blei und Cadmium mit den Metalloiden.* a) *Cadmiumbleichlorid.* — Die Erstarrungspunktkurve besteht aus zwei Aesten, die abfallen nach dem Eutektikum bei 30% $CdCl_2$ und 385°, G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 263), bei 35 At.-% $CdCl_2$ und 389°. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) I, 209). Nach dem mkr. Befunde, der bei dieser Konz. sehr wenige feine Nadeln von $CdCl_2$ zeigt, liegt das Eutektikum vielleicht bei 29.5% $CdCl_2$. HERRMANN. Tempp. der primären Ausscheidung nach HERRMANN:

%$CdCl_2$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t°	501	461	408	Eut.	422	452.5	490	512	529	554	568;

nach SANDONNINI (210):

At.-% $PbCl_2$	100	95	90	80	70	65	60	50	40	30	20	10	5	0
t°	495	485	460	440	405	Eut.	400	428	472	510	524	543	555	568

$CdCl_2$ bewirkt bei Zusatz zu $PbCl_2$ Unterkühlungen bei dessen Krist., $PbCl_2$ bei $CdCl_2$ nicht. Die Temp. der eutektischen Krist. liegt zwischen 374° und 385°, ist also im Mittel 380°, d. h. niedriger als die Temp. des reinen Eutektikums, weil sie nach der Seite des höher schm. Stoffes zu sinkt. HERRMANN.

b) *Cadmiumbleijodid.* Cd_2PbJ_6. — Aus den Bestandteilen wie Zn_2PbJ_6 [S. 732]. Bildungswärme +10.30 WE. — Weiße perlmutterartige kleine Kristalle, ähnlich CdJ_2. Licht färbt bald braun. Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) 8.30 WE. — K. W., abs. A. und gewöhnlicher Ae. färben sofort gelb. Trockner Ae. wirkt nicht. MOSNIER (405).

		MOSNIER.	
Cd	18.77	18.80	18.81
Pb	17.35	17.02	17.20
J	63.87	63.80	63.82
Cd_2PbJ_6	99.99	98.62	99.83

c) *Cadmiumbleicyanide.* c[1]) $CdPb_4(CN)_{10}$. — Aus c[2]) durch Waschen. Trocknen bei 200°. — Gef. 8.67% Cd, 69.43 Pb. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, (1837) 114).

c[2]) $CdPb(CN)_4$. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch $K_2Cd(CN)_4$. — Weißer Nd. Waschen zers. — Gef. 18.38% Cd, 69.43 Pb. RAMMELSBERG.

C. *Blei und Cadmium mit andern Metallen.* a) *Mit Natrium.* — Cd (schon bis 5%) vermindert die Sprödigkeit von Pb-Na, ohne der chem. Widerstandsfähigkeit zu schaden. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 352471, 8. 2. 1916).

b) *Mit Baryum.* — Wie Pb-Ba [S. 579] als Lötmittel brauchbar. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359812, 15. 11. 1917).

c) *Mit Calcium.* — Es gilt dasselbe wie für a). STOCKMEYER u. HANEMANN. Lagermetall besteht aus Pb mit 3% Ca und 1 bis 3 Cd (oder Cd + Bi). W. MATHESIUS (*Engl. P.* 156552, 5. 1. 1921).

d) *Mit Magnesium.* — Es gilt dasselbe wie für a). STOCKMEYER u. HANEMANN. Legierungen mit 8 bis 10% Cd und ebenso viel Mg sollen als Lagermetalle brauchbar sein. M. WAEHLERT (*Met.* 1920, 232).

e) *Mit Aluminium.* — Gleichförmig bleibende Schmelzen entstehen bei allen Verhältnissen von Pb-Cd zu Al, während bestimmte Verhältnisse von Pb-Al oder Cd-Al zu dem dritten Bestandteil vorliegen müssen. C. R. A. Wright (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 531 [I]; *J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017 [II]).

f) *Mit Mangan.* — Als Lagermetall Pb mit je 8 bis 10 % Cd und Mn. Maschinenbau-Anstalt Humboldt (*D. R.-P.* 296 781, 13. 3. 1915); Waehlert.

g) *Mit Arsen.* — In dem für Lagermetalle bestimmten Hartblei kann Sb durch eine Legierung aus As und Cd in annähernd gleichen Teilen ersetzt werden. W. Zimmer (*D. R.-P.* 306 382, 21. 10. 1917).

h) *Mit Wismut.* h[1]) *Die ternären Legierungen.* α) *Das System.* — Der Erstarrungspunkt von Bi wird durch etwas Pb oder Cd weniger erniedrigt als durch die gleiche Menge des Pb-Cd-Gemisches. Dasselbe gilt für den des Pb und des Cd. In Uebereinstimmung mit der Umkehr der Cd-Pb-Erstarrungskurve von konkav zu konvex bei etwa 50 % Cd sind die ternären Isothermen konkav zwischen Cd und der 280°-Isotherme, fast gerade von diesem Punkt bis 23.09 % Pb, 17.31 Cd, 59.6 Bi (118°) und werden nach dem Eutektikum hin allmählich konvex. Auf der Cd-Bi-Seite bewahren sie ihre Konkavität bis zur 250°-Isotherme, die großenteils fast eine gerade Linie ist. Von 250° an, gegen das ternäre Eutektikum hin, sind die Isothermen nahezu parallel. — Das ternäre Eutektikum liegt bei 91.5° (etwas niedriger als bei Pb + Sn + Bi, noch niedriger als bei Sn + Cd + Bi und besonders bei Pb + Sn + Cd) und bei 40.2 % Pb, 8.15 Cd und 51.65 Bi (oder 37.72, 14.07, 48.21 At.-%). W. E. Barlow (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1396, 1410; *Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 186, 198, 199). Die eutektische Legierung aus 6 T. Pb, 1 Cd, 7 Bi schm. bei etwa 90° (Unterkühlungstemp. 83°). Ch. P. Steinmetz (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100). Nahe 124° zeigen verschiedene Legierungen einen Umwandlungspunkt, der unterhalb der beginnenden Erstarrung des binären Eutektikums liegt. Barlow (202).

β) *Einzelheiten und einzelne Legierungen.* — Beispiele von Erstarrungspunkten nach Barlow (188) [n. b. = nicht bestimmt; U. = mit Unterkühlung]:

Hundertteile			Erstarrungspunkte			Hundertteile			Erstarrungspunkte		
Pb	Cd	Bi	1.	2.	3.	Pb	Cd	Bi	1.	2.	3.
75	25	0	260	247.3		20	20	60	119.5	119.5	91.6
60	20	20	224.5	192	n. b.	15	40	45	200	114 U.	92
30	10	60	122	102	91	5	80	15	282	U.	n. b.
25	75	0	286	247.3		0	75	25	267	146	
20	60	20	260	106	U.	10	67.5	22.5	263.5	115	91
10	30	60	138	133.6	191.5	50	37.5	12.5	255	203.2	n. b.
						88	9	3	268	234.3	n. b.
66.66	0	33.33	204	124.8							
60	10	30	165.4	165.4	n. b.	0	25	75	190	145.5	
20	70	10	274.2	165.3	n. b.	5	23.75	71.25	170	135.7	91.4
						20	20	60	119.8	119.4	92.9
25	0	75	198.3	124.8		40	15	45	146.5	98.6	88 U.
22.5	10	67.5	155	108.5	91.6	80	5	15	249.5	n. b.	n. b.

Die Legierung aus 6 T. Pb, 1 Cd, 7 Bi hat platinähnliche Farbe, ist in dünnen Platten biegsam, etwas schmiedbar, so hart wie Bi; Schmp. 82°. Wood (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 33, (1862) 276; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 384; *Dingl.* 164, (1862) 108). Schmp. 88°. v. Hauer (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 436). Die Legierung aus 7 Mol. Pb, 2 Cd, 3 Bi hat D. 10.732, Schmp. 95°; die aus 3 Mol. Pb, 1 Cd, 4 Bi D. 10.563, Schmp. 89.5°. v. Hauer.

h[2]) *Calciumhaltige Legierungen.* — Zur Herst. von Weißgußlagermetall taucht man in geschm. Pb etwa 3 % Ca und fügt je etwa 1 bis 3% Cd und Bi zu. MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT (*D. R.-P.* 297 210, 10. 10. 1915).

i) *Mit Zink.* i[1]) *Allein.* — Man schm. mit etwas KCN, rührt gut um und hält einige Zeit die Temp. auf 600°. WRIGHT (I, 531). Geringe Mengen (0.1 bis 1%) Zn verhindern oder verringern den Abbrand bei der Herst. einer Pb-Legierung mit 3 bis 10 % Cd [S. 739]. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. — Pb-Cd scheint nicht viel über 1.5 bis 2 % Zn zu lösen. Durch gutes Rühren vor dem Gießen lassen sich Legierungen mit mehr Zn erhalten. CH. W. HILL (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 170). Die Schmelzen bleiben beim Stehen gleichförmig, wenn eine gewisse Menge Cd zugegen ist. Bei kleinern bildet sich eine gesättigte Lsg. von Pb in Cd-Zn über einer von Zn in Pb-Cd. Auch sonst gilt dasselbe wie für Pb-Zn-Sb [S. 735]. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 26). Gleichförmig bleibende Schmelzen geben demnach Pb-Cd und Cd-Zn mit dem dritten Bestandteil in jedem Verhältnis, während das von Pb-Zn zu Cd begrenzt ist. Mit steigender Temp. wird das Existenzgebiet der vollkommenen Mischungen kleiner. WRIGHT (II, 1017, 1018). — In den geschm. Legierungen ist Pb mit Zn beschränkt, Cd mit Pb einerseits und Zn andrerseits unbegrenzt mischbar. Läßt man die gut durchgerührte Schmelze 7 bis 8 Stdn. bei 600° ruhig stehen [vgl. Pb, Sn, Al und Pb, Sn, Zn], so bleibt sie gleichförmig, wenn der Gehalt an Cd nicht unter 60.6 % (neben 36.5 Pb und 2.9 Zn) beträgt. Dann nähert sich das Verhältnis Pb : Zn in der Schmelze der Formel Pb_4Zn. Die andern Schmelzen sondern sich in je eine leichtere und eine schwerere Legierung. Die erstern nehmen mit sinkendem Zn-Gehalt wachsende Mengen Pb (bis 28 %), die letztern mit zunehmendem Cd-Gehalt schwankende, aber immer kleine Mengen (bis 2.7 %) Zn auf. Der Ueberschuß an Cd in den leichtern Legierungen über den Gehalt in den schwerern steigt mit wachsender Menge des Cd zunächst langsam, dann [s. die Reihen 4 bis 9 in der Tabelle] schneller und sinkt schließlich wieder:

Reihe	Cd-Ueberschuß in %	in der leichtern Legierung Pb	Cd	Zn	gegen die schwerere Legierung Pb	Cd	Zn
1.	4.95	1.54	10.12	88.34	92.85	15.17	1.98
3.	13.91	2.85	31.48	65.67	80.18	17.57	2.25
4.	17.36	3.49	36.50	60.01	78.73	19.14	2.13
6.	33.04	10.16	55.72	34.12	75.13	22.6[illegible]	2.19
9.	49.06	18.80	72.76	8.44	74.85	23.70	1.45
10.	[illegible]8.26	21.22	72.06	6.72	64.35	33.80	1.85
12.	17.37	28.29	67.67	4.04	47.45	50.30	2.25

Das schnelle Ansteigen hängt wohl mit der B. von Pb_2Cd zusammen, weil im Mittelpunkt seines Gebiets die Legierung mit 76 % Pb, 22 Cd, 2 Zn liegt (gef. aus dieser 77.6 Pb, 22.4 Cd; ber. für Pb_2Cd 78.7, 21.3). — Mit wenig steigender Temp. wird die kritische Kurve [vgl. Pb, Sn, Al] erheblich flacher und tritt von der Zn-Seite mehr zurück. Eine Legierung mit 19.6 % Pb, 67.8 Cd, 12.6 Zn bleibt bei 650° gleichförmig. WRIGHT (I, 530, 533).

Die Struktur von bleihaltigem Zn [S. 728] wird durch Cd feiner kristallinisch und erhält „gestricktes" Aussehen. FR. NOVAK (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 421). — Die Härte von Pb-Zn wird durch Cd gesteigert. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. Dehnung und Zugfestigkeit des bleihaltigen Zn wachsen durch 0.25 % Cd und nehmen bei weiterm Zusatz wieder ab, sodaß sie bei 0.5 % etwa gleich denen des ursprünglichen Metalls, darüber

noch kleiner sind. Meyer bei Novak. — Schmp. der als Lote verwendbaren Legierungen aus 94 bis 90 % Pb und 6 bis 10 Cd mit kleinen, aber merklichen Mengen Zn 250° bis 280°. Sehr gut ist Zusatz von 5 % Zn zu der Legierung aus 91.5 Pb und 8.5 Cd. Hill (*a. a. O.*); für Westinghouse El. & Mfg. Co. (*Am. P.* 1333619, 22. 7. 1918).

i²) *Mit Antimon.* — Die Legierung aus 1 T. Pb, 2 Cd, 1 Zn, 4 Sb ist etwas brüchig und hat gegen ausgeglühtes Cu zwischen 0° und 100° die Thermokraft +0.00731 Daniell. E. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 411).

Blei und Indium.

Indiumblei. — Pb und In bilden [obgleich sie verhältnismäßig niedrigen Schmp. haben und nicht zu derselben natürlichen Gruppe gehören, G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 453)] eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg.: nach dem Erstarrungsdiagramm, N. P. Kurnakow u. N. A. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **38**, (1906) 1146; *Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 443); nach den Kurven der el. Leitfähigkeit, der Temp.-Koeffizienten des el. Widerstandes und der Fließdrucke. N. Kurnakow u. S. Shemtschushny (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 153, 179). — Auf den erstarrten Schmelzen rechtwinklige Dendriten in der Gestalt von regulären Oktaedern. Kurnakow u. Puschin. — Der Erstarrungspunkt des In steigt durch Pb zunächst sehr wenig (bis 10 At.-%), dann stark und bis fast zu Ende gleichmäßig:

At.-% Pb	0	6.93	10.69	17.79	24.05	59.18	76.97	85.25	100
Beginn der Krist.	154.0	154.7	156.5	165.6	178.0	254.1	289.1	307.5	327

Kurnakow u. Puschin. — Der Fließdruck (P_f in kg/qmm) (Durchmesser des Kolbens 8.66 mm, des Ausflußkanals 2.81) hat einen schwachen Höchstwert und der Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes (α zwischen 25° und 100°) ein flaches Minimum bei etwa 50 At.-% Pb, die spez. el. Leitfähigkeit (L bei 25°) ein solches zwischen 50 und 60 At.-% Pb:

At.-% Pb	0	10	20	40	50	60	90	[illegible]	100
P_f	10.60	14.74		21.0	23.72	21.02	11.52		3.06
$L \times 10^4$	10.088	6.055	4.119	3.598	3.133	3.062	3.528	3.936	4.651
$\alpha \times 10^{-3}$	438	275	245	228	225	233	275	344	424

Die Kurven des Fließdrucks und des Temp.-Koeffizienten sind symmetrisch, das Leitfähigkeitsdiagramm ist unsymmetrisch mit einem besonders scharfen Abfall auf der In-Seite. Kurnakow u. Shemtschushny.

Blei und Zinn.

A. *Bleizinn.* A.[1] *Kristalloides.* — *Bleilot, Zinnlot, Weichlot.* — a) *Geschichtliches.* — Gemische aus Pb und Sn werden bereits im Altertum verwendet. Plinius (*Hist. nat.* **34**, 17) empfiehlt zum Löten eine aus gleichen Teilen Pb und Sn bestehende Legierung (argentarium) und eine aus 2 Pb und 1 Sn (tertiarum). Galenus (*De antidotis epitomes* **1**, 175) warnt vor Gebrauch des mit Pb verfälschten Sn zu Gefäßen für Arzneimittel. Nach einer kurmärkischen Verordnung vom 18. 7. 1693 (*Mylii corpus constitutionum marchicarum* 5, 650) sollen mit einem Engel Gegenstände aus reinem oder höchstens mit 3 Pfd. Pb in 1 Ctr. (zu 110 Pfd.) versetztem Sn bezeichnet werden. Dagegen sollen Geräte aus sog. Probezinn, das in 1 Ctr. höchstens 17 Pfd. Pb enthalten darf, mit dem betreffenden Stadtwappen gestempelt sein. Das Privilegium der märkischen Zinn- und Kannengießer vom 7. 1. 1735 enthält die Bestimmung, daß Tisch- und Hausgeräte nur aus Pb-freiem Sn

angefertigt werden dürfen. Unter dem Namen Probezinn wurde vielfach eine 1/6 Pb enthaltende Legierung verwendet. Das preußische Obersanitäts-Kollegium entscheidet am 6. 10. 1797, daß, wenn auch in den Apotheken der Gebrauch von Mensuren aus solchem Probezinn untersagt werden müsse, dieses Verbot nicht auf die Bier- und Branntweinschenker auszudehnen ist, da ein Nachteil nicht zu befürchten sei. In einem Reskript vom 1. 9. 1769 warnte nach AUGUSTIN (*Die preuß. Medizinalverfassung* **1818**, I, 179) dasselbe Kollegium noch vor dem Gebrauch Pb-haltiger Zinngeräte für Speisezwecke. R. WEBER (*Dingl.* **232**, (1879) 153).

Zus. einiger im 17. Jahrhundert verarbeiteten Legierungen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Sn	80.36	82.95	85.42	75.93	76.53
Pb	19.41	17.01	14.80	23.96	23.83
	99.77	99.96	100.22	99.89	100.36

I. Altarleuchter aus der Kirche zu Warschau 1659. — II. Leuchter aus der Klosterkirche in Berlin von 1697. — III. Weinkanne ebendaher von 1645. — IV. Weinbehälter und V. Deckel dazu aus derselben Kirche von 1677. S. E. SIMON bei WEBER.

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Zusammenpressen. W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 334). — 2. Die festen Metalle legieren sich von etwas über 150° ab, W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 403; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 537); bei 185° [Näheres unter c), S. 746], W. SPRING (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 74); bei 190° bis 200° in wenigen Stunden, wenn ein Stück Sn auf eine rein gefeilte Stelle eines Stücks Pb gelegt wird. W. HALLOCK (*Phil. Soc. Washington*, 18. 2. **1888**; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 379; *U. S. Geol. Surv. Bull.* **60**; *Chem. N.* **63**, (1891) 17). Die Einzelmetalle diffundieren, selbst beim Erhitzen bis zum Schmp., nicht ineinander. ROSENHAIN u. TUCKER. — 3. Man schm. Pb und Sn zusammen und rührt lange gut um, [alte Tatsache]; schm. im Tiegel unter Aufleiten von Gas, kühlt sehr schnell ab und schm. mehrmals um. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 22). Man erhitzt das Gemenge der in einer Achatmühle gepulverten Metalle in einem Kügelchen aus schwer schm. Glase langsam im Gasofen auf 500°, hält diese Temp. 30 Min. und kühlt unter Schütteln allmählich ab. K. HONDA u. T. SONÉ (*Sci. Rep. Tôhoku* **2**, (1913) 11). Man trägt Pb in geschm. Sn unter ständigem Rühren mit einem Quarzstab ein. S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* **10**, (1921/22) 59). Man schm. Sn im Steinzeugtiegel, bis sich ein Häutchen bildet, gibt Pb unter ständigem Rühren mit einem Holzstück ein, streicht nach einigen Stunden das Gekrätz ab, gießt in kleine Barren, wobei sich weiter Krätze bildet, schm. nach vollständigem Erkalten in kleinen Kesseln um und gießt in Formen aus Gußeisen oder Eisenblech oder in Klumpen, die ausgewalzt werden. STEGEMANN (*Metalltechn.* **46**, (1920) 69); M. L. LISSBERGER (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 658). Gießen unter Druck: CH. PACK (*Met. Ind., N. Y.*, **18**, (1920) 410). In der Technik oft aus unreinen Stoffen mit nachfolgender Reinigung im Flammofen mit Kohlenstaub, durch Polen, Verrühren mit S oder NH_4Cl usw. [Näheres bei F. PETERS (*Muspratt's Techn. Chem.*, Braunschweig **1922**, 4. Aufl., X, 1010, 1265).] — 4. Ein Sn-Stab schm. in geschm. PbO ab. Sn scheidet aus geschm. Alkaliplumbat Pb ab und legiert sich mit ihm. L. PEETZ (*Metall.* **1**, (1904) 294). — 5. Bleistannat wird durch C reduziert. R. CH. BESLEY (*Am. P.* 1060527; *Franz. P.* 445540, 28. 6. 1912; *Eng. Min. J.* **96**, (1913) 406). — 6. Durch Erhitzen von $SnCl_2$ (allein oder im Gemenge mit Alkalichloriden) mit Pb nimmt dieses erhebliche Mengen Sn auf. Zwischen Pb-Sn und den Doppelsalzen stellen sich Gleichgewichte ein. PEETZ (287, 293). — 7. Elektrolyse der Lsg. von 15 g $SnCl_4$, 1 g $PbCO_3$, 18 g NaOH, 11 g NaCN in 1 l W. bei 50° bis 70° mit 0.5 bis 0.8 Amp. und 2 bis 3 Volt, CH. H. PROCTOR (*Met. Ind.* **16**, (1918) 74); der Lsgg. der gemischten Fluorborate oder -silikate. Die Abscheidungen sind feiner und glatter als unter denselben Bedingungen die der Einzelmetalle. Bei ununterbrochener Elektrolyse mit Pb-Sn-Anode sucht sich das Verhältnis der Metalle im Nd. dem in der Lsg. zu nähern. So werden mit einer Pb-Sn-Anode im Großen Ueberzüge mit je 50% Pb und Sn auf Fe erzeugt. W. BLUM u. H. E. HARING (*Bur. Stand.; Trans. Am. Electrochem. Soc.* **40**, (1921) 287; *Chem. Met. Engng.* **25**, (1921) 690).

c) *Konstitution.* — Zusammenstellungen bei W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1911, I, 722); W. CAMPBELL (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 44, (1913) 828). — Einzelheiten zu verschiedenen der folgenden Angaben s. unter d).

α) *Thermische Analyse.* — Pb und Sn bilden beim Zusammenschm. keine Verbb. und keine Schichten [Zusammenfassendes bei DEGENS (209)]; sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. RUDBERG (*Pogg.* 18, (1830) 240); C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25); W. SPRING u. L. ROMANOFF (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 30). Dabei tritt eine recht erhebliche negative Mischungswärme auf, die gegen die Kristallisationswärme nicht zu vernachlässigen ist. W. GUERTLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 953). Die Schmelze sondert sich bei längerem ruhigem Stehen nicht in zwei Schichten. Die durch schnelles Abkühlen erhaltenen Blöcke zeigen deshalb oben und unten im wesentlichen dieselbe Zus. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 45, (1888/9) 461); C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). — Scheidung erfolgt erst beim Erkalten, d. h. Festwerden der eutektischen Bestandteile. SPRING u. ROMANOFF. Bei langsamem Abkühlen scheint nur die Legierung mit 21% Sn (die mit der niedrigsten D.) gleichförmig zu erstarren, während bei den andern Sn nach der Außenseite des Blocks zu treten strebt. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 678). — Die Kurve der beginnenden Erstarrung hat zwei Aeste, die von den Schmpp. der Einzelmetalle [so gut wie stetig (Schwankungen namentlich auf der Sn-Seite), A. W. KAPP (*Ueber vollständ. Gefrierpunktskurven binär. Metallleg., Dissert., Königsberg* 1901, 52, 62 u. Tafel; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 754)] zum Eutektikum mit 37% Pb bei 182°, KUPFFER (*Ann. Chim. Phys.* 40, (1829) 289), bei 34% Pb und 184° abfallen. KAPP. [Diagramm von KUPFFER s. a. bei H. GAUTIER (*Bull. soc. d'encour.* [5] 1, (1896) 1299), von KAPP auch bei A. v. VEGESACK (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 387). Vgl. a. das Erstarrungsdiagramm von W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 201).] Nur e i n e n Erstarrungspunkt (187°) hat allein die Legierung nach $PbSn_8$, die deshalb allein eine „chem." ist, während die andern Legierungen noch einen zweiten, höhern Erstarrungspunkt [Schmp.] aufweisen, bei dem das gegen $PbSn_8$ im Ueberschuß vorhandene Metall fest wird. RUDBERG. $PbSn_8$ ist keine Verb., sondern ein Eutektikum. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 462). Der Schmp. liegt bei 182°, der Erstarrungspunkt bei 180°. D. MAZZOTTO (*Mem. Ist. Lomb.* 16, (1886) 1; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 232 [I]). Eutektikum mit 37% Pb bei 180°, MAZZOTTO (*N. Cim.* [5] 18, (1909) 180 [II]); mit 38% Pb bei 180°, F. C. WELD (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 122); mit 38% Pb bei 183°, W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 451); mit 24 bis 28 At.-% Pb bei 183° bis 184°, A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 138); mit 24.4 At.-% Pb bei 181°, P. N. DEGENS (*Dissert., Delft; Z. anorg. Chem.* 63, (1909) 210, 213), bei welcher Zus. auch die Viskosität der Legierungen bei 280° einen kleinsten Wert hat, M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 33); mit 36% Pb [auch GOEBEL] bei 181°, M. WAEHLERT (*Met.* 1920, 321); mit 3 T. Pb auf 5 T. Sn bei 178.3° (Unterkühlungstemp. 175°). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100). Diagramm nach KAPP, CHARPY und WIESENGRUND auch bei DEGENS (210); nach ROSENHAIN u. TUCKER, DEGENS und MAZZOTTO auch bei E. HEYN u. O. BAUER (*Unterss. über Lagermetalle; Sb-Pb-Sn-Legier.*, Berlin 1914, 17 [zugleich als Beiheft *Verh. Ver. Gewerbfl.* 1914]). Das Eutektikum, das durch Abgießen der Mutterlauge von den beim Abkühlen einer Schmelze mit 50% Sn ausgeschiedenen Kristallen erhalten wird, weist 60.3% Sn auf. LAURIE (677). — Bei dem obern Punkt [Schmp.], bei dem die kristallinische Ausscheidung des einen Metalls aus einer niedriger schm. Legierung beginnt, bleibt die Abkühlung nicht stehen, sondern wird nur verzögert. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 3, (1878) 244). Er ist ein wahrer Stillstandspunkt und wird bei häufigem Umschm., wenn

die Legierungen sich selbst überlassen bleiben, infolge mech. Umlagerung etwas erhöht, während der untere Erstarrungspunkt sich dem der Legierung $PbSn_8$ nähert. B. Wiesengrund (*Ueber die Vorgänge bei Umschmelzungen von Pb-Sn-Leg.*, *Dissert.*, *Rostock* 1894; *Wied. Ann.* 52, (1894) 787). Die Haltezeit am Erstarrungspunkte nimmt ab, je weiter sich die Zus. der Legierung von $PbSn_3$ entfernt. Rudberg. Gleichzeitig nimmt die Verzögerung oder Haltezeit am Schmp. zu. Die Erscheinung ist bei den Legierungen mit reichlichem Sn-Ueberschuß wegen der größern Schmelzwärme des Sn charakteristischer als bei den überschüssiges Pb enthaltenden. Wiesengrund. Die Schmelzwärme (10.29) weicht bei $PbSn_8$ wenig von der ber. (10.54) ab. Mazzotto (I). — Legierungen, die etwas mehr Sn als das Eutektikum enthalten, bleiben beim Abkühlen unter dessen Schmp. fl. und scheiden in diesem Zustande der Ueberschmelzung Pb aus. Dieser Erstarrungspunkt liegt z. B. für 64 % Sn bei 176°. Er wird vor dem eutektischen Punkte (183°) beobachtet, wenn die Schmelze in Ruhe bleibt. Wird sie gerührt, so wird als erster Erstarrungspunkt der für Sn bei 185° erhalten. Von den 3 Erstarrungspunkten treten deshalb im allgemeinen nur zwei in die Erscheinung. Ist schon kristallinisches Sn zugegen (wie bei Erstarrung der Legierungen mit 68 % Sn), so kann das Eutektikum nicht überschmelzen. Ist die Ueberschmelzung beendet, so steigt durch das Freiwerden der latenten Wärme die Temp. Dabei tritt wieder ein Haltepunkt auf, der dem Wiederschmelzen des bei der Abkühlung ausgeschiedenen Pb entspricht. Roberts-Austen. Das Sn scheidet sich nicht sofort unterhalb des eutektischen Punktes, sondern bei einer niedrigern Temp. ab, weil Uebersättigung hinzutritt und weil, wenn die Krist. nicht außerordentlich langsam war, die Legierungen viele ungesättigte Mischkristalle enthalten, die folglich das Sn bei noch niedrigerer Temp. absetzen. D. Mazzotto (*Intern. Z. Met.* 1, (1911) 344 [III]).

Die eutektische Horizontale geht von 99.79 bis 24.9 At.-% Sn. K. Bornemann (*Metall.* 8, (1911) 272). Ihr Endpunkt auf der Pb-Seite hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Bei nicht zu geringer bilden sich bis 7% Sn Mischkristalle. Bei sehr großer tritt eutektische Kristallisation schon ganz in der Nähe des Pb auf, sodaß sich keine Mischkristalle bilden. Bei geringer zeigt sich der eutektische Punkt zuerst bei 16% Sn, sodaß bei der eutektischen Temp. Pb viel Sn löst. Die Löslichkeit vermindert sich bei der Abkühlung auf 8 bis 10%. J. Goebel (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 221). Pb und Sn bilden in beschränktem Maße Mischkristalle. Stoffel. Sn löst sich in Pb bis zu etwa 16% unter B. von β-Mischkristallen. Diese bilden mit Sn ein Eutektikum bei 63% Sn (ber. 1.8 Vol. Sn: 1 Vol. β) und 177°, in dem noch metastabiles β vorhanden ist. Das Gleichgew. stellt sich erst [auch National Physical Laboratory (*Chem. Met. Engng.* 6, (1908) 177)] bei langem Erhitzen (bis zu 6 Wochen) bei 175° ein. W. Rosenhain u. P. A. Tucker (*Proc. Roy. Soc.* [A] 81, (1908) 331; *Phil. Trans.* [A] 209, (1908) 89). [Diagramm s. a. bei Parravano u. Scortecci, sowie Guertler (II); mkr. Befund unter d).] Beim Erstarren bilden sich bei 184° feste Lsgg. von Sn in Pb mit 8.3 % Sn oder 13.5 At.-% Blei. N. Kurnakow (*J. russ. phys. Ges.* 37, (1905) 579). Es bestehen Mischkristalle von Sn mit 0 bis 0.21 At.-% Pb und von Pb mit 0 bis mindestens 12 At.-% Sn, Degens (214); mit bis 16 % Sn, Mazzotto (II); mit etwa 10 % = 17 At.-%. W. Guertler (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 125 [I]). Mischkristalle bestehen in einem gewissen Konz.-Intervall nach Pb hin, N. Parravano (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) I, 575); jedenfalls nur in beschränktem Maße. Die Lücke reicht wahrscheinlich über 10 bis 90 % Sn hinaus. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 450). Grenze der festen Lsgg. von Sn in Pb (von den Punkten an steigen die Kurven der el. Leitfähigkeit mit wachsendem Sn-Gehalt geradlinig an) nach N. Parravano u. A. Scortecci (*Gazz. chim. ital.* 50, (1920) I, 90):

t°	25	50	75	100	150	162	170	175
% Sn	1.5	3.0	5.0	6.5	10.0	12.5	13.5	14.5;

bei 150° 7.0% Sn, 160° 9.2, 170° 10.4, 180° 13.0, 182° 16%. MAZZOTTO (*Mem. Accad. Modena* [3] **10**, (1912) II). Der Nachweis der Gleichgewichtshorizontalen bei 150° (genauer 155°) fordert das Bestehen eines (wenn auch noch so undeutlichen) Knicks in der Segregatlinie. W. GUERTLER (*Z. Met.* **12**, (1920) 319). Schon die festen Metalle diffundieren ineinander, namentlich Pb in Sn. Stellt man einen Zylinder aus Pb auf einen von Sn, so sind in 8 Stdn. bei 185° beide Metalle zu einer Legierung zusammengeflossen. Dreht man in den Sn-Zylinder eine, Bruchteile eines mm tiefe Höhlung und legt auf sie eine genau abgeglichene Glimmerscheibe, so entsteht um diese eine 15 mm dicke Legierungsschicht, von der 9 mm im Sn, 6 im Pb liegen. Nach dem Wegfließen der Legierung bleiben die Zylinder um so viel ausgehöhlt stehen. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 74).

Aus den ber. und gef. Werten des Wärmeinhalts und der spez. Wärme der Legierungen [S. 752] folgt: Bei niedriger Temp. liegen einfache Mischungen der Bestandteile vor. Beim Erwärmen setzt in der noch festen M. eine Molekulararbeit ein, die die Mol. der Bestandteile zu vereinfachen und neue Mol. Pb_xSn_y zu bilden strebt. Sie verläuft zunächst langsam, dann mit wachsender Schnelligkeit bis zu einem Höchstwert, bei dem unter Verbrauch der ganzen zugeführten Wärme ein Haltepunkt der Temp. sich einstellt und die Legierung schm. Bald wird die Molekulararbeit wieder langsamer, die Temp. steigt von neuem, und die Vereinfachung der Mol. schreitet fort, bis bei einer genügend hohen Temp., die sich mit der Zus. der Legierungen ändert, jede Spaltungsarbeit aufhört. Die Legierung verhält sich dann wieder wie ein Gemenge freier Metalle, die aber einen einfacheren Molekularzustand haben als wenn sie für sich geschm. werden. Beim Abkühlen der Schmelzen treten dieselben Erscheinungen in umgekehrtem Sinne auf. Bei einer bestimmten, für die einzelnen Legierungen verschiedenen Temp., beginnt in der noch fl. M. die Wiederherstellung der komplizierten Metall-Mol., welche Phase umso länger dauert, je mehr eins der Metalle das andere in bezug auf die „chem." Legierung $PbSn_8$ überwiegt. Dann erstarrt auch diese und die Wiederherstellungsarbeit geht im festen Zustande sehr langsam zu Ende. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 403; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 255). — Im festen Zustande tritt je eine Umwandlung bei 161° und bei 146° ein. Die bei 161°, die sich durch plötzliche Aenderung des Vol. und durch ein tickendes Geräusch zu erkennen gibt, dürfte auf die Umwandlung von rhombischem in tetragonales Sn zurückzuführen sein. Bei 146° sind thermisch und dilatometrisch Haltepunkte (Maximum bei etwa 57 At.-% Pb) festzustellen, die auf die B. einer chem. Verb. beim Abkühlen deuten. DEGENS (216). Diese Verb. Pb_4Sn_3 mit 70% Pb [die wohl anzunehmen ist. BORNEMANN (274)] dürfte sich nur sehr allmählich und unvollständig bilden. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 172). Gegen ihr Bestehen sprechen das Ergebnis der mkr. Prüfung, die Leichtigkeit, mit der die Temp., bei der die Erscheinung auftritt, sich verändert und ihre Grenzen sich verschieben, die vollkommene Umkehrbarkeit und die Wrkg. des Anlassens bei hoher Temp. auf die Stärke der Umwandlung. MAZZOTTO (III, 332). — Im festen Zustande zerfallen zwischen 150° und 180° die bleireichen Mischkristalle unter B. einer Verb. oder im Zusammenhang mit der β-γ-Umwandlung des Sn und scheiden mit fallender Temp. das in ihnen gel. Sn aus. Ueber 150° wären also die Pb-Kristalle mit den γ-Sn-Kristallen, unterhalb mit β-Sn im Gleichgew. GUERTLER (I). Die feste Lsg. von Sn in Pb geht beim Abkühlen aus der β- in die α-Form über, die mit 16% Sn bei 159°, mit 8% bei 72°. Bei noch geringern Konzz. ist die Umwandlung selbst beim Abkühlen auf die Temp. der fl. Luft nicht zu bemerken. Die Umkehrung erfolgt sehr allmählich beim Erhitzen über den Umwandlungs-

punkt. Der bleireiche Bestandteil des Eutektikums bewahrt beim Abkühlen die β-Art in der metastabilen Form. U. Mk. sind die Kristallite des freien bleireichen Bestandteils von dem des Eutektikums durch eine Schicht von reinem Sn getrennt. ROSENHAIN u. TUCKER (333). Die Endpunkte dieser bei 149° oder 146° verlaufenden Horizontalen der thermisch wahrnehmbaren Umwandlung im heterogenen Gebiet der gesättigten Mischkristalle liegen also bei 27.5 und 99.79 At.-% Sn. Die Deutung der Umwandlungserscheinungen erregt Bedenken. BORNEMANN (273). Gegen die Annahme von zwei Modifikationen sprechen die beim Anlassen auftretenden Erscheinungen, abgesehen davon, daß die mkr. Unters. keinen Anhalt für allotrope Umsetzung ergab. MAZZOTTO (III, 332). Die Umsetzung tritt nicht nur bei den Legierungen, die bleireicher als das Eutektikum sind, sondern auch bei diesem und bis herab zu 1.89% Sn auf. Die sie begleitende ziemlich plötzliche Wärmeabgabe hat Höchstwerte in der Nähe von 150° und davon (bei der Abkühlung in einer Umgebung von 100°) den größten bei 33% Sn. Die Rückumwandlung beim Erwärmen (Verlangsamung der Erhitzungsgeschwindigkeit) geht allmählich vor sich; die aufgenommene Wärme vermengt sich am Ende mit der Schmelzwärme, die dem eutektischen Punkte entspricht. MAZZOTTO (I). Die Umwandlung ist für einige Legierungen durch eine bedeutende Verzögerung der Abkühlung [s. Kurven im Original] unterhalb des Erstarrungspunktes charakterisiert. WIESENGRUND (789). Die Umwandlungswärme ist die Wärme, unter deren Abgabe sich unterhalb des eutektischen Punktes das überschüssige Sn aus den gesättigten Kristallen abscheidet. Die gewöhnliche Umwandlungstemp. (150°) ist die, bei der die beim eutektischen Punkt gesättigten Mischkristalle (mit etwa 18% Sn) Sn auszuscheiden beginnen. Ist die Umwandlung in gesättigte Mischkristalle vollständig, so wird das Maximum der Umwandlungswärme bei der Abkühlung erreicht. Dies und die Steigerung der Umsetztemp. wird durch Anlassen beim eutektischen Punkte begünstigt. Die Legierungen mit mehr als 18% Sn beginnen Sn ebenfalls bei 150° abzuscheiden und zeigen bei dieser Temp. das Umwandlungsmaximum. Aber mit steigendem Sn-Gehalt nimmt die Menge der gesättigten Mischkristalle ab und die Umwandlungswärme wird in den zinnreichern Legierungen unmerklich. Ist die Ungleichförmigkeit der Mischkristalle sehr groß (wie beim Anlassen beim Erhitzen), so findet die Sättigung der einzelnen Kristalle und die allmähliche Ausscheidung des überflüssigen Sn in weiten Temp.-Grenzen, bis herab zur gewöhnlichen Temp. statt. Anlassen bei der (mittleren) Sättigungstemp. der Mischkristalle (etwas unter dem eutektischen Punkte) beeinflußt ihre Menge und damit die Umwandlungswärme nicht, während Anlassen bei höherer Temp. die Umformung steigert, bei niedrigerer sie verringert, weil während des Anlassens in ersterm Falle die ungesättigten Kristalle neues Sn aufnehmen, in letzterm Falle die gesättigten Sn ausscheiden. MAZZOTTO (III, 344). Die Wärmeentw. infolge der mol. Umwandlung im festen Zustande (Exothermie) beträgt bei 1 Pb : 1 Sn auf 1 kg 1.06 WE. und steigt auf 1.87, wenn ein möglichst vollständiges Gleichgew. durch sehr langsames Abkühlen der Schmelze, Ausglühen und Abschrecken hergestellt worden ist. D. MAZZOTTO (*Intern. Z. Met.* **4**, (1913) 273).

Der Formel Pb_3Sn nähert sich das Verhältnis Pb : Sn in der schwereren ternären Legierung Pb-Sn-Zn, die gegenüber der leichtern einen positiven Höchstwert des Sn-Ueberschusses zeigt. Aus dem Gehalt der schwereren ternären Legierung [S. 781] von 81.02% Pb und 14.76 Sn wurden gef. 84.59 und 15.41 (ber. 84.03 und 15.97). Dieselbe Formel ergibt sich aus den Pb-Sn-Al-Legierungen. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1891/2) 383). Gef. aus der schweren 83.61% Pb, 15.97 Sn und 0.42 Al enthaltenden Legierung 83.96 Pb, 16.04 Sn (ber. 84.03,

15.97). WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1892/3) 16). [Die Angaben kurz auch bei C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1018).]

β) *Nichtthermische Befunde.* — Die *mkr. Prüfung* liefert ähnliche Ergebnisse wie bei Pb-Sb [S. 691], G. CHARPY (*Bull. soc. d'encour.* [5] **2**, (1897) 395); zeigt beiderseitig bis 1% vom Eutektikum kleine Mengen des einen oder andern Bestandteils im Ueberschuß, während die Erstarrungs- und Schmpp. nicht nachweislich verschieden sind. ROSENHAIN u. TUCKER (331). Von 88% Pb ab tritt das perlitische Eutektikum neben den säulenförmigen Bleimischkristallen nicht mehr auf, während es bei 1.2% Pb noch zwischen die polygonalen Zinnmischkristalle in Fäden eingezwängt ist. Wird die Legierung mit 55.8% Pb, die thermisch die größte Umwandlung bei 146° zeigt, bei 170° in Eiswasser abgeschreckt, so weist die Mikrophotographie deutliche Unterschiede gegen die der langsam abgekühlten Legierung auf. Bei viermal 24stündigem Erhitzen auf 135° geht der Zerfall der primären Pb-Kristalle noch weiter. DEGENS (223). Siehe die mit alkoh. HCl (1 ccm konz. HCl in 100 ccm abs. A.) geätzten Schliffe der Legierungen mit 60 und 20% Pb bei HEYN u. BAUER (18 u. Tafel I, Abb. 19, 20); die Schliffbilder des Eutektikums bei F. L. BRADY (*Engng.* **114**, (1922) 474). Die Prüfung u. Mk. ist, nachdem man zur Aufhebung der Wirkungen der mech. Behandlung oder zu schneller Abkühlung umgeschm. hat, geeignet zur Feststellung der Menge des Eutektikums und zugleich des überschüssigen Metalls. Aber ein Polieren ist wegen der mangelhaften Härte der Legierungen sehr schwierig, und die Kristalle sind schlecht zu unterscheiden. Viel bessere Ergebnisse liefert das Diffundieren von geschm. Sb in geschm. Pb-Sn [s. unter Pb, Sn, Sb]. LE GRIS (*Rev. Mét.* **8**, (1911) 621). Zum Polieren der Schliffe ist die von LE CHATELIER vorgeschlagene Aufschwemmung von Cr_2O_3 (durch Glühen von $(NH_4)_2Cr_2O_7$) in schwach amkal. W. geeignet, NATIONAL PHYSICAL LABORATORY; Wiener Kalk nach dem Schleifen mit Amaryllpapier. Beim Aetzen (20 Sek.) der bleireichen Legierungen mit einer Lsg. von 5% Essigsäure in A. bleiben die Sn-Mischkristalle hell, während die Pb-Mischkristalle dunkler werden. DEGENS (221). — Der Unterschied zwischen der gef. *Dichte* und der aus den Bestandteilen ber. wird bei $PbSn_3$ am größten, sodaß dies eine Verb. ist, RICHE (*Compt. rend.* **55**, (1862) 141), eine „chem.“ Legierung [Eutektikum]. WIESENGRUND (781, 783). Auf das Fehlen einer Verb. ist aus der geringen Abweichung der spez. Vol. von den nach der Mischungsformel ber. zu schließen. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 295). — Das absolute *Härte*-Maximum [S. 751] entspricht der eutektischen Legierung. SSAPOSHNIKOW. [S. a. HEYN u. BAUER, S. 751]. — Nach den *Ausdehnungs*-Koeffizienten hat das Eutektikum die Zus. Pb_8Sn_7. K. GILBERT bei J. WÜRSCHMIDT (*Z. Phys.* **5**, (1921) 41). — Weil die Kurve der spez. *Magnetisierungs*-Koeffizienten geradlinig verläuft, besteht keine Verb., sondern nur ein Eutektikum. P. LEROUX (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1765, Fußnote). Dem Zustandsdiagramm entspricht die Kurve der magnetischen Suszeptibilität, die vom Sn zum Pb linear verläuft und durch etwas langsamere Abnahme bei 90 bis 100% Pb auf feste Lsgg. von Sn in Pb deutet. K. HONDA u. T. SONÉ (*Sci. Rep. Tôhoku* **2**, (1913) 11). Außerdem scheint sie auf eine geringe Löslichkeit von Pb in Sn schließen zu lassen. E. L. DUPUY (*Compt. rend.* **158**, (1914) 794). — Die Kurve der *Thermokräfte* nach BATTELLI (*Atti di Torino* [2] **36**, (1885) 487) ergibt Lsgg. von Pb in Sn. W. BRONIEWSKI (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 355). Nach ihrem im wesentlichen linearen Verlauf ist höchstens auf der Pb-Seite eine geringe Mischbarkeit vorhanden. E. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 78). — Nach der Abhängigkeit der *elektrischen Leitfähigkeit* von der Zus. sind die Legierungen Lsgg. des einen Metalls im andern, A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 195); sind die festen Metalle nicht merklich mischbar, W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 430), während das Fehlen von Mischkristallen sich durch die thermische Analyse nur unsicher erkennen läßt. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 455). Der Schmelzkurve ähnelt die des el. Widerstandes, C. L. WEBER (*Wied. Ann.* **34**, (1888)

576), über und unter dem Schmp., beim Erwärmen und Abkühlen, noch besser als bei Pb-Zn [S. 727]. S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* **10**, (1921/22) 74). Sie ergibt in Schmelzen keine Verbb., die schwach dissoziiert wären. P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 756). Nach Messungen der el. Leitfähigkeit [vgl. a. S. 745/6] verläuft die Schmelzkurve der zwischen 25° und der eutektischen Temp. 182° sich ausscheidenden festen Lsgg. von Sn in Pb entgegen ROSENHAIN u. TUCKER vollständig gleichmäßig ohne [vgl. a. MAZZOTTO (*Mem. Accad. Modena* [3] **10**, (1912) II)] Absatz bei 149° (vermeintliche Umwandlung von α- in β-Sn) und ohne die von GUERTLER bei 161° angegebene durch Umwandlung der bei niedrigerer Temp. beständigen γ-Form in β bedingte Richtungsänderung. PARRAVANO u. SCORTECCI (83). Daraus, daß der Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes über 27 liegt, folgt, daß Mischkristalle nicht vorhanden sind. W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* **5**, (1908) 44). Nach der Gleichheit der *elektromotorischen Kräfte* bei Legierungen mit 1 bis 70% Pb bestehen keine Verbb. LAURIE (677). Nach den Potentialmessungen [S. 758] löst sich Sn bis zu 20 At.-% in Pb, während Pb unl. in Sn ist. PUSCHIN. In KOH und saurem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ Sprung bei 9 bis 10% Sn. MUZAFFAR. [Näheres S. 758.] — *Chemisch* ergibt sich nach den Gleichgeww., bis zu denen Pb und Sn aus ihren Salzlsgg. durch ihre Legierungen gefällt werden, daß die Löslichkeit des Sn in festem Pb kleiner ist als die des Pb in festem Sn. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **22**, (1904) 137). Dieses Ergebnis wird durch das der Potentialmessungen widerlegt. PUSCHIN. Das Fehlen von Verbb. ergibt sich aus der mit der Zus. sich ständig ändernden Angreifbarkeit durch Essigsäure [S. 760] und aus der Lösungstension. SACKUR (205, 187; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 522).

d) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Mechanische Eigenschaften.* — Die *Mikrostruktur* scheint bei allen Legierungen reguläre Formen aufzuweisen, mit ausgesprochener Neigung zu dendritischen, gitterartigen. Geätzte Schliffe mit weniger als 2% Pb zeigen die polygonalen Felder des gegossenen Sn mit Ausseigerungen von Pb in den Fugen zwischen den prismatischen Kristallkörpern des Sn. Die Ausseigerung ist mit einer Lsg. von J in HJ noch bei 0.5% Pb, leicht bei 1% nachzuweisen. Durch 5% Pb wird das feinblättrige Gefüge des Sn undeutlich unter B. eines rechtwinkligen Gitterwerks; durch 10% wird es vollständig zerstört. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig **1894**, 51). Die eutektische Legierung zeigt u. Mk. radialstrahlige Dendrite [von Sn], deren Zwischenräume von β gefüllt sind. Ein nicht unterscheidbares Gemisch getrennter Kriställchen jeder der beiden Phasen liegt nicht vor. W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 334). Das feste Eutektikum ist [ähnlich wie das des Pb-Sb [S. 693]) sphärolithartig. Läßt man die Schmelze langsam abkühlen und gießt, wenn die M. teilweise erstarrt ist, den fl. Anteil plötzlich auf ein [geneigtes] Eisenblech aus, so erhält man die fest gewordenen Sphärolithe als kleine Knöpfe, während das fl. Metall abfließt. Das Eutektikum scheint bei starker Vergrößerung aus zwei Bestandteilen von wurmähnlicher Struktur zu bestehen. Beim Aetzen wird trotzdem kein perlitartiges Aussehen erhalten. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 507, 509).

Die gef. *spezifischen Gewichte* sind kleiner als die ber., sodaß die Legierungen unter Vergrößerung des Vol. entstehen. KUPFFER (*Kastn. Arch.* **8**, (1827) 331; *Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 289); PILLICHODY bei P. BOLLEY (*Dingl.* **162**, (1861) 217). 2 Vol. Sn geben mit 1 Vol. Pb fast ohne Vol.-Aenderung eine Legierung von D. 8.637 und Schmp. 194°. KUPFFER. Der Unterschied in den gef. und ber. D.D. ist bei $PbSn_3$ am größten, RICHE, und nimmt von $PbSn_3$ nach beiden Seiten hin ab. B. WIESENGRUND (*Wied. Ann.* 57, (1894) 781). D.D. im einzelnen:

% Pb	Formel	KUPFFER	THOMSON	LONG (D_0.)	PILLICHODY	RICHE (D.[18])	WIESENGRUND gef.	WIESENGRUND ber.
95.47	$Pb_{12}Sn$						11.1825	11.2493
	Pb_6Sn			10.815 (15.6°)				
89.78	Pb_5Sn						10.6620	10.9322
87.53	Pb_4Sn	11.555		10.590 (14.3°)	10.5957		10.5371	10.8414
84.05	Pb_3Sn	10.387			10.3311	10.491	10.3033	10.7001
77.84	Pb_2Sn	10.078		10.080 (14.8°)	10.0520	10.110	10.0380	10.4487
	Pb_3Sn_2				9.7971			
63.72	PbSn	9.426	9.288	9.460 (15.5°)	9.4330	9.451	9.4320	9.8770
	Pb_2Sn_3				9.0377	9.046		
46.76	$PbSn_2$	8.745	8.688	8.779 (17.2°)	8.7257	8.766	8.7298	9.1903
36.93	$PbSn_3$	8.391	8.594		8.4087	8.414	8.3636	8.8524
30.51	$PbSn_4$	8.173	7.850	8.188 (16.0°)	8.2447	8.195	8.0815	8.5302
26.00	$PbSn_5$	8.028				8.046	7.9995	8.3497
	$PbSn_6$	7.921		7.927 (15.2°)				
12.79	$PbSn_{12}$						7.6660	7.8150

Zus. nach WIESENGRUND (781); Pb = 206.4, Sn = 117.5. THOMSON (*J. B.* 1847/48, 1040). — $D.^{14}_0$ von Pb 11.376, $D.^{13}_0$ von Sn 7.294, Pb = 207.4, Sn = 116. CH. LONG bei MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 31, 112). — WIESENGRUND (782). — D. von Pb_2Sn 9.966, CROOKEWITT (*Specim. chim. de conjunct. chim. mett. Amstelodami* 1848; *J. B.* 1847/48, 394); Pb_4Sn_3 (15°) 9.6399. POHL (*Ber. Wien. Akad.* 1850, 402); PbSn (13.3°) 9.387, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, (1841) 136). 9.394, CROOKEWITT; Pb_5Sn_7 (15°) 9.2773, POHL; $PbSn_2$ (13.3°) 8.777, REGNAULT; Pb_2Sn_5 (18°) 8.565, RICHE; $PbSn_3$ 9.025, CROOKEWITT; Pb_2Sn_7 (18°) 8.291. RICHE. [Vgl. H. KOPP (*Ueber die Modifikation der mittl. Eigenschaften usw.*, Frankfurt a. M. 1841. 41).] — D. nach S. GRIMALDI (*Staz. sperim. agrar.* 37, (1904) 1026):

% Sn	0	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
D.	11.37	9.30	9.25	9.09	8.90	8.61	8.57	8.20	7.99	7.89	7.70	7.61	7.46	7.29

Die ber. D.D. der Handels-Legierungen zeigen keine erheblichen Abweichungen von den gef., sodaß letztere zur Ermittlung des Sn-Gehalts dienen können. Gef. mit dem Pyknometer und der hydrostatischen Wage [Mittelwerte]:

% Pb	100	40.3	29.4	23.8	20.6	14.5	9.5	5.5	0
D.[17]	11.371	8.512	8.145	7.930	7.833	7.697	7.544	7.430	7.300

O. KLEINSTÜCK (*Arch. Pharm.* 227, (1889) 640, 638). Zur Ermittlung des spez. Gew. wird das von der Probe verdrängte Vol. W. in einer Bürette gemessen. CL. WINKLER (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 1229). — Beim Mischen der fl. Metalle tritt Ausdehnung ein, bei $PbSn_3$ und $PbSn_2$ Zusammenziehung, bei PbSn geringe. G. VICENTINI u. D. OMODEI (*Atti dei Linc.* [4] 3, (1887) 321; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 177). [Spez. Geww. der Schmelzen s. S. 754.] — Das spez. Vol. der Legierungen mit p% Sn läßt sich nach $v = 0.08811 + 0.00049$ p ber. Größte Abweichungen + 0.00085 bei p = 16.0 und — 0.00073 bei p = 69.5. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 295).

Die *Härte* der Legierungen ist größer als die der Einzelmetalle [alte Angabe]; am größten beim Eutektikum, A. SSAPOSHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* 40, 92; *C.-B.* 1908, I, 1450); bei 50 bis 55 % Sn. Die Legierung mit 7 % Sn hat die gleiche Brinell-Härte wie Zinn. D. STENQUIST (*Z. physik. Chem., Arrhenius-Festbd.* 2, (1910) 536). Die Härte des Pb wird durch Sn gleichmäßig erhöht, durch 6% um 115%. Im einzelnen Kugeldruckhärte (Brinell, 4 mm, 20 kg, 20 Sek.) für die gegossenen Legierungen:

% Sn	0	1	2	3	4	5	6
Härte	4.1	5.0	5.7	6.6	7.3	8.1	8.8

Lagern ändert die Härte nicht. J. GOEBEL (*Z. Ver. d. Ing.* 63, (1919) 428). Die Kegeldruckhärte ist bei 66.7 und 50 % Pb 12.6, bei 37 % 17.1.

L. Sterner-Rainer (*Z. Met.* 13, (1921) 373). [S. a. K. Richter, G. Fermum (*Die Legierungen* 1919).] Härtegrad nach Ssaposhnikow:

% Sn	0	10	20	30	40	50	60	66	67	68	70	80	90	100
kg/qmm	3.90	10.10	12.16	14.46	15.76	14.90	14.58	16.66	15.4	14.58	15.84	15.20	13.25	4.14

Die Härte des Sn wird durch 15 % Pb verdoppelt, durch größere Mengen (Weichlot) vermindert. P. Ludwik (*Z. Ver. d. Ing.* 61, (1917) 547). Die Kegeldruckhärte des Sn (11) steigt durch Zusatz von Pb etwas (Effikazität 3.52). Sie wird durch Glühen wenig beeinflußt: Bei 1% Pb abgeschreckt 14.2 bis 14.3 (bei 150° geglüht 15.0 bis 15.6), bei 2 % 16.1 bis 16.4 (16.3 bis 17.4), bei 4 % 16.8 bis 18.7 (18.2 bis 18.5). Die des Pb (5) wird durch Sn viel weniger als durch Sb erhöht, trotzdem Effikazität 9.55. Glühen ändert daran wenig. Im einzelnen bei 0.5 % Sn 6.0 bis 6.4 (bei 270° geglüht ebenso), bei 1% 6.8 bis 6.9 (6.6 bis 7.2), bei 2 % 8.0 bis 8.1 (7.4 bis 7.9), bei 8 % 10.6 bis 10.9 (bei 230° geglüht 11.3 bis 11.4). P. Ludwik (mit K. Schimmer) (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 168, 172, 175). Die Härte von Pb steigt durch wenig Sn nicht so sehr wie die von Sn durch wenig Pb. Die größte liegt etwa bei der Zus. des Eutektikums. Schnell abgekühlte Legierungen sind bei 100 bis 20 % Pb etwas weniger hart als langsam erstarrte, bei 20 bis 0% sehr wenig härter. Angelassene (150°, 130 Stdn.) haben bei 100 bis etwa 36% Pb Härten, deren Werte zwischen denen der schnell und der langsam abgekühlten Legierungen liegen, bei weniger Pb größere mit einem Höchstwert bei etwa 10% Pb. E. Heyn u. O. Bauer (*Unterss. über Lagermetalle; Sb-Pb-Sn-Legier.*, Berlin 1914, 80 [zugleich *Beiheft Verh. Ver. Gewerbfl.* 1914]). Im einzelnen ist die Kugeldruckhärte (in kg, Kugel von 5 mm Dm., 0.05 mm Eindrucktiefe) nach Heyn u. Bauer (69, 73, 77):

% Pb		100	80	60	36	20	10	0
abgkühlt	langsam	4.7	9.5	11.1	15.2	13.9	13	6.2
	schnell	4.2	7.9	9.1	13.6	13.3	13.5	7.1
angelassen		5.0	9.0	10.6	14.5	16.5	18.3	8.5

Die Nachwrkg. ist beim Pb nicht vorhanden oder sehr gering, beim Sn sehr kräftig, am stärksten beim angelassenen. Die der Legierungen ist am geringsten bei den langsam abgekühlten, bei den schnell erstarrten mit 100 bis etwa 20 % Pb unerheblich verschieden von der bei den angelassenen, bei den bleiärmern schwächer bei den erstern als bei den letztern. Heyn u. Bauer (81). Pb mit 80 % Sn hat Brinellhärte 16.4, Fließgrenze 3.16 kg/qmm. Metallbank u. Metall.-Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 307672, 1. 11. 1917). — Die Härte steigt durch Sb, das aber auch die Sprödigkeit vermehrt, weniger durch Zn, erheblich durch Cu, das auch die Festigkeit erhöht, bei mehr als 5 % aber spröde macht. Vgl. Calvert u. Johnson (*Dingl.* 152, (1859) 130).

Festigkeit gegen Zerreißen bei 66.7% Pb 6.9 kg/qmm, 50 % 7.1, 37 % 9.3. Sterner-Rainer. Der Höchstwert liegt für die Dehnungsfestigkeit bei 72.5 % Sn, die Druckfestigkeit bei 71%, die Biegsamkeit bei 40 %, die Einschnürung bei 5 % (durchschnittlich 0.005 mm für 1 m). E. S. Sperry (*J. Soc. Chem. Ind.* 18, (1899) 113). Bei stoßweißer Beanspruchung durch Stauchen (Bär von 5.2 kg, Fallhöhe 40 cm) sinkt die Höhenverminderung des Probezylinders (1.75 cm hoch, 2 cm Dm., 5.50 kg Inhalt) mit steigendem Sn-Gehalt (von 60% bei 1% Sn auf 46 % bei 4 Sn und 42 % bei 6 Sn). Risse entstehen nicht. Goebel (429). Stauchen mit dem 5.2 kg schweren Schlagbär eines kleinen Fallwerks führt bei —20°, +20° und 100° weder zu Mantelrissen noch zu Bruch. Heyn u. Bauer (155). Die Schlagfestigkeit des Pb bei 20° steigt [nach dem Diagramm] durch 10% Sn schnell bis 5 kg/qmm, dann langsamer auf 11 bei 70% Sn, bleibt so bis 90% und sinkt dann auf 9 bei 100%. Heyn u. Bauer (176). Sie ist bei —20° etwa dieselbe, bei +100° kleiner (im Mittel um 25%). Heyn u. Bauer (178). Probezylinder lassen sich durch Bruchbelastung (Beanspruchung mit sehr geringer Geschwindigkeit) bis zu 50% Höhenverminderung zusammendrücken, ohne Risse zu bekommen.

Heyn u. Bauer (180, 188). Abnahme der Zähigkeit bei dauernder Belastung: E. N. da C. Andrade (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 1). Der Zähigkeitskoeffizient eines über die Elastizitätsgrenze hinaus belasteten Drahts ist eine hyperbolische Funktion der Zus. der Legierung. Sn hat auf die Beweglichkeit des Pb einen großen, Pb auf Sn einen kleinen Einfluß. A. E. Dunstan (*Phil. Mag.* [6] **17**, (1909) 192). Die Bruchfestigkeit von Lot ist bei —182° etwa doppelt so groß wie bei 15°. Dewar (*Chem. N.* **71**, (1895) 200). — Zu stark erhitzte Legierungen sind rotbrüchig, zu schwach beim Gießen erhitzte matt, kaltbrüchig und nicht streckbar. — *Farbe* bei 66.7% Pb grauweiß, bei 50 und 37% zinnweiß. Sterner-Rainer.

β) Thermisches. — *Anlassen* (d. h. kürzeres oder längeres Halten der Temp. auf bestimmter Höhe beim Abkühlen oder Erhitzen) befördert die B. der gesättigten Mischkristalle und veranlaßt die Umformung [S. 737] innerhalb engerer Temp.-Grenzen als gewöhnlich. Die Grenzen werden höher mit der Zunahme der Anlaßtemp., mit der auch die Umwandlungswärme steigt. Anlassen bei der eutektischen Temp. bewirkt ein Zusammenfallen der Höchstwerte von Temp. und Umwandlungswärme; Anlassen etwas darunter ändert die Umwandlungswärme nicht, während das bei tieferer Temp. sie vermindert, das bei höherer sie vermehrt. D. Mazzotto (*Intern. Z. Met.* **1**, (1911) 342 [III]). — *Spez. (At.-) Wärme* bei 1 At. Pb : 1 Sn 0.04073 (13.2), bei 1 : 2 0.04506 (20.0), V. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 129; *Pogg.* **53**, (1841) 88); zwischen 15° und 100° nach A. Ssaposhnikow (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 1708; *C.-B.* **1910**, I, 897):

% Sn	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
c	0.0329	0.0368	0.0392	0.0409	0.0439	0.0457	0.0481	0.0509	0.0534	0.0564	0.0595

Der gef. *Wärmeinhalt* (W) zwischen 100° und 360° ist nach Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 390) viel größer als der ber. (W_1), d. h als die Summe der Wärmezunahme von Pb + Sn, wenn in der Legierung (100 g) die Metalle nur mech. gemengt wären. Dagegen ist die gef. spez. Wärme (c) gleich der mittleren der Bestandteile (c_1) für Tempp., die genügend hoch über dem Schmp. [zwischen t° in folgender Tabelle und 360°] liegen. Im einzelnen:

Zus. der Legierung	Wärmeinhalt				Spez. Wärme		
	Pb	Sn	W_1	W	t°	c	c_1
Pb_6Sn	1397.28	276.18	1673.46	1910.91	290	0.04293	0.04146
Pb_5Sn	1373.57	325.50	1699.07	1930.06	290	0.04328	0.04060
Pb_4Sn	1339.45	396.45	1735.90	2006.15	290	0.04379	0.04393
Pb_3Sn	1285.90	507.81	1793.71	2176.34	280	0.04459	0.04504
Pb_2Sn	1192.56	702 54	1895.10	2323.00	290	0.04597	0.04608
PbSn	974.52	1155.31	2129.83	2530.00	240	0.04921	0.04972
$PbSn_2$	714.86	1695.26	2410.12	2854.23	230	0.05374	0.05295
$PbSn_3$	564.60	2007.71	2572.31	3092.00	230	0.05530	0.05551
$PbSn_4$	466 37	2211.98	2678.35	3285.03	240	0.05657	0.05719
$PbSn_5$	397.52	2355.17	2752.69	3440.00	250	0.05779	0.05799
$PbSn_6$	346.10	2462.07	2808.17	3318.70	230	0.05855	0.05851

— Latente *Schmelzwärme* nach Spring (401, 400):

Legierung	Pb_6Sn	Pb_5Sn	Pb_4Sn	Pb_3Sn	Pb_2Sn	PbSn	$PbSn_3$	$PbSn_4$	$PbSn_5$	$PbSn_6$
gef.	7.02	7.96	8.25	9.41	9.54	11.60	15.475	17.000	18.685	15.800
ber.	6.71	6.96	7.32	7.89	8.68	11.16		15.303	15.227	15.081;

für $PbSn_3$ 10.29 (ber. 10.54). D. Mazzotto (*Mem. Ist. Lomb.* **16**, 29; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 231 [I]).

Die *Schmelzpunkte* der Legierungen liegen, wie allgemein, niedriger als die der Bestandteile, weil die Mol. der erstern einfacher als die der letztern sind. [Vgl. S. 746.] SPRING (403). Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt durch Sn um etwa 1.7 für 1 At.-%, der von Sn durch Pb um 2.8 [2.2, HEYCOCK u. NEVILLE (*Chem. N.* 59, (1889) 75; *J. Chem. Soc.* 55, (1889) 667)] (ber. 6.5 u. 3.0). Im einzelnen:

At. Sn in 100 Pb	0.0324	0.0620	0.2444	0.4384	0.6583	2.032	4.289	10.167	16.265	18.462	25.508	32.811
At. Abfall	1.64	1.45	1.93	1.78	1.78	1.71	1.63	1.54	1.46	1.43	1.34	1.26.

C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 61, (1890) 189; 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 908). Der atomare Abfall 2.2 für den Schmp. des Sn gilt nur bis 15 At.-% Pb. [S. die ber. Zahlen weiter unten.] F. C. WELD (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 121). Der Erstarrungspunkt der Legierungen nimmt vom Eutektikum aus mit wachsender Pb-Menge mehr ab als mit steigendem Sn-Gehalt zu. WIESENGRUND (790). Im einzelnen sind die Schmpp.:

	$Pb_{12}Sn$	Pb_5Sn	Pb_4Sn	Pb_3Sn	Pb_2Sn	PbSn	$PbSn_2$	$PbSn_3$	$PbSn_4$	$PbSn_5$	$PbSn_6$	$PbSn_{12}$
1.				239		241	196	189	189	194		
2.				280	270	240	200	187	190		200	210
3.						182.2	182.8	182.8	190.0			
4.			292	283	270	235	197	181	187			
5.	317	305	295	284	273	242	202	183.0	186.6	191		206.7
6.		172.4	174.3	178.3	180.0	181.3	182.2	183.0	184.0	184.5		185.2

1. KUPFFER; 2. RUDBERG; 3. THOMSON; 4. PILLICHODY; 5. WIESENGRUND (6. Erstarrungspunkt). — Pb_3Sn_2 246°, PILLICHODY; Pb_4Sn_3 236° (darunter längere Zeit breiartig), POHL; Pb_6Sn_7 184.5° (Erstarrungspunkt 181.9°), POHL; Pb_2Sn_3 210°. PILLICHODY. — Die Umrechnung der Angaben folgender Forscher auf At.-% ergibt nach A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 138):

CHARPY.		KAPP.		WIESENGRUND.	
Sn	t°	Pb	t°	Sn	t°
0	327	100	321	7.7	317
44.1	257	82.8	294	16.5	305
55.3	232	69.9	272	20	259.5
64.9	213	57.1	258	25	284
73.4	182	46.2	239	33.3	273
75.8	183	36.3	210	50	242
81.4	194	27.6	184	66.7	202
91.3	212	19.9	189	75	183
100	232	12.4	201	80	186.6
		6.0	219	83	191
		0	231	92	206.7

Gef. von STOFFEL:

At.-% Sn	0	36.9	77.0	90.5	100
t°	327	265	186	200	231.5

Schmpp. nach WELD:

At.-% Pb	85.12	57.28	38.18	19.47	17.19	15.13	11.24	3.28
Schmp. gef.	209	180	180	188 bis 190	193	194	201.5	218 bis 219
Schmp. ber.	38.03	99.84	142.24	183.78	188.84	193.41	202.5	219.72

Erstarrungstempp. nach SSAPOSHNIKOW:

% Sn	0	10	20	30	40	50	60	66	67	68	70	80	90	100
t°	316	295	272	253	235	213	183	180	180	178	180	198	215	222;

nach P. N. DEGENS (*Z. anorg. Chem.* 63, (1909) 209):

At.-% Pb	93.6	90.0	79.5	65.1	55.8	42.4	30.7	27.2	23.6	20.2	12.0	3.7	1.0	0.21
t°	314	299	286	265	257	231	196	182	181	183	192	215	227	231;

nach P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 765):

At.-% Sn	0	1.14	1.16	3.13	8.16	18.45	35.72	53.77	93.66	100
Gew.% Sn	0	0.66	0.67	1.83	4.86	11.51	24.22	40.08	89.47	100
t°	327	326.5	325.0	321.2	308.8	287.5	263.8	236.3	207.5	232.0

Schmpp. und Erstarrungspunkte nach DULLO (*D. ill. Gewerbeztg.* **1865**, Nr. 21) s. *ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 292. Erweichungspunkte (und Schmpp.) bei Pb : Sn = 4 : 1 202° (208° bis 210°), 7 : 2 192° (198°), 3 : 1 189° (194° bis 195°), 5 : 2 185° (189°). R. GNEHM (*Monit. scient.* [3] **4**, (1874) 424). Schmpp. von Pb_5Sn 170.6° und 263.0°, Pb_4Sn 173.6° u. 258.4°, Pb_3Sn 172.1° und 244.7°, $PbSn_3$ 176.5°, A. V. TIDBLOM (*Acta Lund.* **10**, (1873/4), *Termoelektr. undersökningar*); von $PbSn_3$ 180° und 182°, MAZZOTTO (I); von Zinnlot mit 40% Pb nach PRECHTL 168°, von weichem Schnellot mit 33.33% Pb 171°, von Tropflot mit 37% Pb 180°, von Schnellot mit 50% Pb 185° bis 190°, der Legierung mit 20% Pb nach PRECHTL 186°, mit 16.67% Pb nach PRECHTL 192° [andere noch im Original]. K. HEINE (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1139). Erstarrungspunkt von streng fl. Lot mit 66.7% Pb Liquidus 247° und Solidus 182°, für Schnellot mit 50% Pb 230° und 182°, des Eutektikums mit 37% Pb 182°. STERNER-RAINER. Lote aus 90% Sn und 10 Pb schm. bei 215°, solche mit mehr Pb höher; bei mehr als 70% Pb ist leichtes Fließen unmöglich. Schwach- oder Sickerlot mit 60% Sn und 40 Pb schm. bei 200°, mit 65 Sn und 35 Pb bei 180°. STEGMANN (*Metalltechn.* **46**, 69; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 152). [S. a. JÜPTNER (*St. Eisen* **19**, (1899) Nr. 1).] — Ein Draht aus 2 T. Pb und 1 Sn schm. bei einer Stromstärke $I = a \times d^3/_2$ (d Durchmesser in mm), wenn a = 10.3. W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* **44**, (1888) 109). — Die nach 2 Formeln ber. Werte der mol. Erniedrigung des Erstarrungspunktes stimmen wenig überein. D. SILOW (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 605). — *Unterkühlung* bzw. *Ueberschmelzung* (d. h. Umkehrpunkt, von dem aus das Thermometer bis zum Stillstandpunkt [in Klammern] wieder steigt bzw. fällt) im Mittel für Pb_4Sn 170.54° (171.39°), PbSn 175.78° (177.52°), $PbSn_3$ 176.15° (178.25°), $PbSn_5$ 186.25° (188.41°). WIESENGRUND (785). Diese *Rekaleszenz* [s. a. W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.* **63**, (1898) 450) und S. 745] zeigen die Legierungen mit 18 bis 40% Sn bei 145°, mit abnehmendem Sn-Gehalt bei schnell fallender Temp., die mit 5% Sn nahe der gewöhnlichen. NATIONAL-PHYSICAL LABOR. (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 177). Für die Legierung mit 33% Sn ist die Wärmeentw. bei Abscheidung der Mischkristalle (300° bis 185°) 3.57 WE., des Eutektikums (185° bis 175°) 3.83, bei der Umsetzung (175° bis 105°) 0.81; gesamte Umsetzungswärme bei unmittelbarer Abkühlung 1.04, nach dem Anlassen auf 145° 0.28, auf 155° 0.73, auf 165° 0.59, auf 175° 0.80, auf 180° 1.01, auf 183° (den eutektischen Punkt) 1.24, auf 190° 1.05, nach langsamer primärer Krist. 1.02. MAZZOTTO (III, 331).

Unterschiede bei schnellem und langsamem Abkühlen: GALLIVER (*Inst. Met.; Met.* **10**, (1912/13) 411). — Die Nützlichkeit als Lot beruht darauf, daß beim Abkühlen eine Legierung nach der andern auskrist., sodaß der pastige Zustand für eine beträchtliche Temp.-Spanne erhalten bleibt. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 678). — Beim Schm. werden die Legierungen mit einem Schwimmer aus Thon bedeckt, die zwischen diesem und der Tiegelwand liegenden Teile mit Holzkohle. METALLBANK u. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 351656, 19. 9. 1919).

Die Legierungen sind leichter fl. als die Einzelmetalle. [Alte Angabe.] Die *Viskosität* ist etwas kleiner als die nach der Mischungsregel ber. R. ARPI (*Fysiska Sällskap*, 11. 10. **1913**; *Chem. Ztg.* 38, (1914) 230; *Intern. Z. Met.* 5, (1914) 142). Das Minimum bei 280° bis 300° entging ARPI offenbar. PLÜSS (43). Die Kurve der Viskosität steigt auf der Sn-Seite an bis zu 30% Pb, fällt dann ziemlich steil bis 36% (Eutekticum), steigt ebenso bis 39% und verläuft schließlich nahezu linear bis 80%. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 33). Viskosität (η im Mittel in cm^{-1} g sek^{-1}) (nach der Durchflußmeth. im Kapillarapp.) und D. bei 280° nach PLÜSS (31):

% Pb	79.56_5	69.80	64.27	49.37_5	39.21	37.46	36.08	34.45
D.	9.601	9.317	8.955	8.534	8.174	8.138	8.065	8.046
η	0.02716	0.02451	0.02349	0.02189	0.02053	0.02033	0.01965	0.01994

% Pb	32.99	30.31	19.55	15.54	9.29	5.02	0
D.	8.048	7.975	7.743	7.684	7.517	7.245	6.941
η	0.02052	0.02065_5	0.01919	0.01830	0.01746	0.01706	0.01678

D., daraus ber. kubischer Ausdehnungskoeffizient (β) und Viskositätskoeffizient (η) nach R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 164, 156):

Sn		D. bei			β	η bei		
At.-%	Vol.-%	300°	400°	500°		300°	400°	500°
20.7	18.8	9.97	9.86	9.76	0.00011	0.0171	0.0145	0.0132
40.5	37.6	9.22	9.14	9.07	0.00009	0.0152	0.0132	0.0123
60.1	57.2	8.56	8.45	8.34	0.00014	0.0141	0.0122	0.0113
80.2	78.2	7.74	7.65	7.56	0.00012	0.0124	0.0110	0.0102

— Die *Volumenänderungen* beim Schm. der Legierungen sind kleiner als bei dem der Metalle. Die D. von PbSn nimmt oberhalb 252° langsamer ab als unterhalb, weil in der Verb. bis 252° festes überschüssiges Pb suspendiert bleibt, das sich mit steigender Temp. allmählich löst. Dementsprechend tritt beim Abkühlen der geschm. Legierung bei 245.5° plötzlich eine Verminderung der Abkühlungsgeschwindigkeit ein. G. VICENTINI u. D. OMODEI (*Atti dei Linc.* [4] **3**, (1887) 235, 294, 321). Erhitzen oder Abkühlen der Legierungen mit 0 bis 87% [At.-%?] Pb ergibt bei etwa 181° eine beträchtliche Aenderung des Vol. wegen Schm. oder Erstarrens des Eutektikums; bei andern Konzz. nicht. DEGENS (220). Schnelllot (D. 8.02) dehnt sich beim Schmp. (182.5°) um 2% aus. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* **20**, (1883) 235). Die Ausdehnungskoeffizienten der Legierungen haben zwei Höchstwerte, die den beiden Schmpp. entsprechen. Nur Pb_3Sn_7 hat ein Maximum. Der Ausdehnungskoeffizient ist am höchsten beim Auskrist. des Eutektikums und bei dem des überschüssig zugesetzten Metalls. K. GILBERT (*Z. Met.* **14**, (1922) 245). Beim Erstarren der Legierungen tritt Schwindung ein. Ihr Koeffizient ist für 80.82% Pb + 18.27 Sn 0.56%, für 29.10 Pb + 70.01 Sn (etwa Eutektikum) 0.44%, für 18.39 Pb + 80.99 Sn 0.50%. F. WÜST (*Metall.* **6**, (1909) 782). — Beim *Zentrifugieren* der Schmelzen (900 Umdrehungen/Sek.) erhält man die innern Teile von anderer Zus. als die äußern. J. JOLY u. J. H. J. POOLE (*Phil. Mag.* [6] **39**, (1920) 376). In einem Zentrifugalapp., der reduzierendes Gas mit etwas CO_2 enthält, erfolgt die Trennung der Legierung in die Bestandteile. F. HOFFMANN (*D. R.-P.* 299714, 2. 7. 1919; Prior. 23. 6. 1916). Etwas Sn enthaltendes geschm. Pb läßt sich beim Ausgießen zum Erstarren in ei- oder nadelförmige Tropfen bringen, während die von Pb-Sb rund sind. B. KERL (*Muspratt's Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1888, I, 1647). — Pb_4Sn_3 ist bei 170° bis 190° sehr spröde, Pb_5Sn_7 bei 150° bis 178° spröde. POHL.

Fast vollständiges Abdestillieren des Pb aus den Legierungen gelingt im el. Ofen. H. MOISSAN u. O'FARRELLEY (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1659).

γ) *Magnetisches und Elektrisches.* — *Magnetische* Empfänglichkeit nach K. HONDA u. T. SONÉ (*Sci. Rep. Tôhoku* **2**, (1913) 1):

% Sn	0	10	30	50	64.05	80	90	100
$\chi \times 10^6$	−0.110	−0.102	−0.074	−0.047	−0.024	−0.005	+0.010	+0.022

Die Empfänglichkeit der gehämmerten oder gezogenen Legierung mit 30% Sn steigt stark durch Umschm. LOUTCHINSKY (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1759).

Die *Thermokräfte* gegen Ni und Cu (0°) stehen denen des Pb (gegen Ni, bei 100°: +206 × 10^{-6} Volt, 150° 332; gegen Cu bei 100° −33, 150° −53) und des Sn (gegen Ni bei 100° 202, 150° 320; gegen Cu bei 100° −34, 150° −56) sehr nahe. Ausnahme gegen Ni bei 150°, nämlich

% Sn	0	5	30 bis 95	100
EMK. × 10^{-6}	332	325	318 bis 317	320

E. Rudolfi (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 79). Thermoel. steht Pb-Sn meist zwischen Cu und Sn. Ein Wendepunkt [Verb.?] in der Stellung tritt zwischen 1 T. Pb : 4 T. Sn (als Endglied der Reihe 4 : 1 bis 1.4) und 64 : 1 (als Anfangsglied der Reihe 64 : 1 bis 8 : 1) auf. Rollmann (*Pogg.* **84**, (1851) 275). Unregelmäßigkeit in der Stellung gegen Pb auch bei Battelli (*Mem. Torino* [2] **36**, (1874); *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 49).

Die *elektrische Leitfähigkeit* steht in dem Verhältnis der Vol. der Einzelmetalle. Die von PbSn (53.41 Vol.-% Pb) ist (Ag, hart gezogen, bei 0° = 100) $10.423 - 0.039433\,t + 0.00008770\,t^2$. A. Matthiessen u. C. Vogt (*Pogg.* **122**, (1864) 24), oder $10.139 - 0.038358\,t + 0.00008536\,t^2$; von PbSn (83.96 Vol.-% Sn) $12.002 - 0.046645\,t + 0.0001040\,t^2$. Matthiessen u. Vogt (41). Die gef. Leitfähigkeit bei 100° ist für PbSn (7.16) und $PbSn_6$ (8.38) etwa gleich der ber. (7.21, 8.28). Dasselbe gilt von der proz. Abnahme gegen 0° (gef. 29.41, 30.18). Matthiessen u. Vogt (45). El. Widerstand gef. (W) für PbSn bei 100° 1396.6, bei 0° 986.2 (ber. W^1 1387.0, 980.4); für $PbSn_6$ 1193.3, 833.3 (1207.7, 853.2). Er ist für PbSn ($PbSn_6$) W_{100}-W_0 = 410.4 (360.0), W^1_{100}-W^1_0 = 406.6 (354.5), W_{100}-W^1_{100} = 9.6 (19.9), W_0-W^1_0 = 5.8 (14.4). Matthiessen u. Vogt (52). Leitfähigkeit, hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100, nach A. Matthiessen mit Holzmann (*Pogg.* **110**, (1860) 206), umger. in C.G.S. $\times 10^{-4}$ von W. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1906) 401) [nach der Kurve dort]:

Zus. nach	Pb_6Sn	Pb_4Sn	Pb_2Sn	PbSn	$PbSn_2$	$PbSn_4$	$PbSn_6$
Vol.-% Pb	87.31	82.09	69.63	53.41	36 43	22.28	16.04
t°	18.6	9.1	16.0	15.7	15.9	16.2	18.6
M. Leitf., ber. nach Vol.	8.13	8.28	8.71	9.29	10.15	10.57	10.78
M. „ gef. im Mittel	8.22	8.43	8.89	9.48	10.11	10.63	10.86
G. „ umger.	5.5	5.8	6.2	6.6	7.0	7.2	7.6

Eine ähnliche Kurve [vgl. a. Matthiessen (*Rep. Brit. Assoc.* **1863**, 146)] ergeben auch die mit der Induktionswage erhaltenen Zahlen. W. Ch. Roberts (*Phil. Mag.* [5] **8**, (1879) 58). Leitfähigkeit (L $\times 10^{-4}$) nach Parravano u. Scortecci (89):

% Sn	25°	50°	75°	100°	150°	162°	170°	173°
0	45.07	42.23	40.05	36.46	31.74	31.15	30.03	29.75
2	44.95	41.28	37.94	35.66	31.81	31.07	29.75	29.61
4	45.35	41.50	37.59	35.01	31.64	30.54	29.62	29.01
5		41.03		35.24	31.46	30.50	29.48	
6	45.35	41.75	38.21	34.83	31.25	30.51	29.30	28.96
8	46.67	42.09	38.00	35.06	30.76	30.04	29.38	28.53
9		41.96		35.25		30.51	28.80	
10	46.44	42.74	38.96	35.96	30.25	30.09	28.55	28.38
12	47.61	42.67	39.23	36.48	31.05	29.65	28.75	28.28
14		44.18		37.23	32.41	29.82	29.03	
16	49.14	45.01	41.75	37.83	32.72	30.04	29.28	28.48
18		41.22		38.61	33.53	31.00	29.94	
20	51.61	47.03	43.76	39.83	34.50	31.22	30.39	29.54
40	61.27	56.41	52.21	48.09	39.01	38.94	37.94	37.45
60	72.27	64.88	61.04	55.12	45.28	44.07	43.76	
80	81.72	73.22	68.17	61.65	51.66	50 33	50.07	
95	89.48	79.17	73.15	66.16	56.64	55.75	54.86	
98	91.51	79.59	74.62	67.83	57.19	56.74	55.91	
100	92.03	81.50	75.33	68.60	58.10	57.30	56.40	

Der Temp.-Koeffizient P (nach $P/100 = (W_{100} - W_0) : W_{100} = (\varkappa_0 - \varkappa_{100}) : \varkappa_0$) ist gleich dem des Pb (etwa 30), entsprechend α für PbSn 0.00379, für $PbSn_6$ 0.00389. W. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 64). Der spez. el. Widerstand steigt mit wachsender Temp. sprungweise beim beginnenden Schmelzen [etwa 180°] und nimmt dann schnell bis zum vollendeten zu. Der Sprung macht einen umso größeren Teil der gesamten Aenderung aus, je mehr sich die Zus. der Legierung der nach Pb_2Sn_7 (mit 33.5% Pb), die das einfachste Verhalten zeigt, nähert. Die gesamte Aenderung beträgt (wie für Pb und Sn) 50% des Widerstandes der geschm. Legierungen bei denen mit

33.5 und 40.3% Pb, 55% bei denen mit 10, 21, 50 und 60% Blei. C. L. WEBER (*Wied. Ann.* **34**, (1888) 580). Im einzelnen nach WEBER (577):

10.06% Pb		21.65% Pb		33.47% Pb		40.27% Pb		50.14% Pb		60.01% Pb	
t°	W	t°	W	t°	W	t°	W	t°	W	t°	W
15.2	0.145	14.7	0.156	13.7	0.163	14.4	0.162	15.3	0.174	14.9	0.190
54.7	0.169	52.3	0.177	82.0	0.206	85.9	0.207	65.4	0.205	99.5	0.248
116.2	0.204	126.7	0.221	127.3	0.236	118.4	0.229	104.3	0.232	159.7	0.304
179.2	0.252	173.2	0.266	154.5	0.256	180.4	0.286	178.8	0.300	177.2	0.324
181.7	0.300	176.3	0.291	180.0	0.290	181.6	0.304	182.0	0.304	180.7	0.344
184.0	0.309	181.7	0.377	182.0	0.377	183.0	0.562	184.0	0.536	181.5	0.426
192.7	0.343	191.4	0.474	182.4	0.448	185.6	0.596	185.2	0.542	183.0	0.494
200.4	0.410	193.4	0.508	184.7	0.561	187.1	0.603	195.5	0.584	185.7	0.507
208.8	0.544	200.1	0.563	208.0	0.598	227.7	0.633	204.9	0.619	217.2	0.595
252.8	0.557	247.8	0.577	253.2	0.612	264.0	0.646	261.0	0.665	273.5	0.722

Daraus ber. W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 43) folgende Temp.-Koeffizienten:

% Pb	0	10.06	21.65	33.47	40.27	50.14	60.01	100
P_a	30.0	29.3	29.1	28.7	29.0	28.1	27.4	28.6

Spez. el. Widerstand nach S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* **10**, (1921/22) 61): mit 5% Sn (Punkte der beginnenden und vollendeten Erstarrung 285° und 314°):

t°	17.2	71	155	245	288	312	312	315	330	378	455	429	315	310	306	246
$W \times 10^6$	20.8	25.5	32.6	40.1	43.8	68.6	75.9	82.4	86.0	87.9	91.1	90.0	85.3	82 bis 67	56	40.2;

mit 10% Sn (245°, 304°):

t°	18.0	80	161	245	294	306	351	436	403	300	255	73
$W \times 10^6$	19.8	25.0	32.3	39.8	46.9	78.1	81.5	84.4	83.0	76.6	41.6	24.3;

mit 20% Sn (181°, 282°):

t°	17.4	105	159		180		181	195	260	274	293	455	283	180
$W \times 10^6$	18.1	24.8	30.0	32.3	33.2	34.6	36.5	37.7	53.2	64.5	73.3	79.0	72.7	36.4;

mit 30% Sn (108° [180?], 262°):

t°	455	324	261	253	248	195	180	139	64	15.8	130	256
$W \times 10^6$	73.1	68.6	65.0	57.7	54.5	40.7	35.7 bis 31.4	26.1	20.0	16.9	24.9	60.9;

mit 40% Sn (181°, 235°):

t°	470	300	234	225	179	170	80	31	18.4	94	180	181	236
$W \times 10^6$	68.9	63.6	58.7	54.0	41.7 bis 30.2	26.7	19.7	16.8	15.9	20.5	28.2 bis 39.2	42.7	60.5;

mit 50% Sn (181°, 212°):

t°	403	302	208		180		178	135	36	17.9	182	185	308
$W \times 10^6$	63.1	60.5	54.9	43.2	42.0	39.2	34.7	23.1	16.5	15.3	27.0 bis 36.4	41.3	60.5;

mit 80% Sn (181°, 205°):

t°	17.0	134	180	183	188	205	220	364	351	215	205	200	183	178
$W \times 10^6$	13.3	20.3	24.0	34.1	36.4	51.4	52.9	56.7	56.4	52.5	52.3	49.0	30.0	24.0;

mit 90% Sn (181°, 217°):

t°	15.8	77	180	184	197	206	215	244	390	353	210	200	180
$W \times 10^6$	12.8	15.6	22.2 bis 24.8	26.0	29.9	35.4	45.8	50.3	54.2	53.0	45.0	33.4	24.3.

Der el. Widerstand einer Legierung von der Zus. Pb_3Sn zeigt beim Erkalten zwei Abfälle, zwischen denen er viel langsamer sinkt. Der zweite Abfall erfolgt bei derselben Temp. wie der eine, den $PbSn_3$ zeigt, sodaß der erste dem Erstarren des Ueberschusses an Pb zu entsprechen

scheint, das unter dem Schmp. des Pb erfolgt. H. Rainy u. R. D. Clackson (*Proc. Edinb. Soc.* **13**, (1885/86) 686; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 721). — Spez. el. Widerstände nach G. von Rauschenplat (*Die el. Leitfähigk. der Metallleg. im fl. Zustande, Dissert., Aachen* **1912**), K. Bornemann u. G. von Rauschenplat (*Metall.* **9**, (1912) 511) (die ersten Tempp. die der beginnenden Erstarrung)
der Lsg. von 1.31 At.-% Sn in Pb (Pb bei 350° 0.956):

t°	324	350	400	450	500	550	600	650
$W \times 10^4$	0.9410	0.9521	0.9738	0.9955	1.0180	1.0410	1.0642	1.0875,

der Lsg. von 0.95 und 1.88 At.-% Pb in Sn (Sn bei 250° 0.479):

t°	228 (224)	250	300	350	400	450	500	550	600	650
$W \times 10^4$ 0.95%	0.4838	0.4690	0.5000	0.5114	0.5230	0.5345	0.5468	0.5600	0.5750	0.5908
$W \times 10^4$ 1.88%	0.4866	0.4913	0.5048	0.5169	0.5291	0.5420	0.5550	0.5680	0.5813	0.5942

— Spez. Widerstand bei beginnender Erstarrung [s. S. 754] und Temp.-Koeffizienten (a) bis 1000° nach P. Müller (*Metall.* **7**, (1910) 764):

At.-% Sn	0	1.14	1.16	3.13	8.16	18.45	35.72	53.77	93.66	100
$W \times 10^4$	0.946	0.937	0.930	0.925	0.907	0.823	0.732	0.658	0.480	0.476
$a \times 10^3$	0.488	0.487	0.488	0.481	0.468	0.468	0.462	0.437	0.552	0.514

Die Kurve der Temp.-Koeffizienten kann in grober Annäherung als geradlinig betrachtet werden. Müller (758).

Spez. Leitfähigkeit der fl. Legierungen nach Müller:

Sn		Tempp.							
At.-%	Gew.-%	Erst.-P.	400	500	600	700	800	900	1000
0	0	1.057	1.020	0.973	0.933	0.894	0.858	0.826	0.795
1.14	0.66	1.068	1.030	0.983	0.941	0.903	0.867	0.834	0.805
1.16	0.67	1.075	1.036	0.991	0.947	0.909	0.872	0.841	0.808
3.13	1.83	1.082	1.042	0.995	0.953	0.913	0.878	0.844	0.813
8.16	4.86	1.102	1.057	1.012	0.970	0.932	0.896	0.863	0.833
18.45	11.51	1.212	1.151	1.101	1.053	1.012	0.972	0.937	0.903
35.72	24.22	1.368	1.284	1.231	1.183	1.138	1.097	1.057	1.021
53.77	40.08	1.518	1.421	1.365	1.314	1.266	1.220	1.178	1.140
93.66	89.47		1.891	1.799	1.710	1.627	1.552	1.482	1.420
100	100	2.102	1.944	1.852	1.756	1.676	1.595	1.524	1.459

Die Erniedrigung der Leitfähigkeit des Sn durch Pb bildet eine Ausnahme von der Regel, daß die Leitfähigkeit von Metallen, die einen ungewöhnlich kleinen Temp.-Koeffizienten haben, durch andere, mit denen Verbb. zu bilden keine erhebliche Neigung besteht, erhöht wird. Müller (756).

Potential in n. KOH gegen Sn nach N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 528; *C.-B.* **1907**, II, 2027):

At.-% Pb	5	40	50	60	67	75	80	85	88	90	92	95	96	100
Millivolt	9	21	17	26	27	46	80	115	213	320	315	330	325	325

Die EMK. der Legierungen wird jedenfalls durch das stärker elektropositive Metall bestimmt. H. E. Armstrong (*Chem. N.* 52, (1886) 212). In alkal. Lsg. und in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ + Essigsäure ist Sn unedler als Pb, Potentialsprung bei 9 bis 10% Sn. In HCl-Lsg. von $SnCl_2$ und in gesättigter $PbCl_2$-Lsg. ist das Potential unabhängig von der Zus. S. D. Muzaffar (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 254). EMK. von Zellen mit Pb-Sn gegen mit $PbCl_2$ bedecktem Pb in schwach saurer $SnCl_2$-Lsg. bei 0% Pb 0.035 Volt, bei 1% 0.015, ebenso 50 und 70%, nahezu (0.020) bei 10%. A. P. Laurie (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 677). [Auch angeführt bei H. Le Chatelier (*Bull. soc. d'encour.* [4] **10**, (1895) 194).] S. a. J. Trowbridge u. E. K. Stevens (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1882/3) 222). Pb hat in Legierungen mit 1% bis über 10% Pb dieselbe *Lösungstension* wie als reines Metall, in bleiärmern eine ständig

abnehmende (bei 11.6 % Pb 0.90, wenn die des Pb = 1 gesetzt wird; 8.7 % 0.87, 5.1 % 0.84, 2.8 % 0.82). Den Lösungsdruck des Sn zeigen alle Legierungen mit mehr als 3 % Sn. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, (1905) 196; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 522; *Z. physik. Chem.* **51**, (1905) 503). [Ueber die Unhaltbarkeit der daraus gezogenen Folgerungen s. S. 749.] — Ueber el. Zerstäubung s. unter A[2]. [S. 761].

e) *Chemisches Verhalten.* α) *Sauerstoff, Oxyde und Gase.* — Beim Schm. oxydieren sich die Legierungen leichter als die Einzelmetalle (*Dingl.* **145**, (1857) 313), Sn schneller als Pb. CRINSOZ (*Dingl.* **182**, (1866) 78). Eine Legierung aus 1 T. Sn mit 1 bis 5 Pb verbrennt auf glühender Kohle und glimmt von selbst fort. [Alte Angabe.] — Schm. PbO oxydiert das Sn. Als König wird Pb oder (besonders bei Ggw. von KCl + NaCl) eine Legierung, die bleireicher als die Ausgangslegierung ist, erhalten. PEETZ (*Metall.* **1**, (1904) 295). — W. greift halb darin eingetauchte Streifen einer Legierung aus 9 T. Pb und 4 Sn in mehreren Tagen nur an, wenn die Oberfläche rauh gemacht ist, solche von 15 Pb + 4 Sn auch in blankem Zustande, unter starkem Absatz von PbO (wie auch die Legierung 1 Pb + 4 Sn), wenn die Oberfläche rauhe Stellen zeigt. FR. KNAPP (*Dingl.* **220**, (1876) 450). Jede der Legierungen mit 10, 20 und 50 % Sn scheint sich gegen W. wie ein chem. Individuum zu verhalten. Eindeutige Ergebnisse konnten nicht erzielt werden. A. SCALA (*Atti dei Linc.* [5] **22**, (1913) I, 161). Lufthaltiges Regenwasser greift das Sn in Legierungen mit 10 % Pb nicht an, bildet aber $PbCO_3$. FORDOS (*Compt. rend.* **79**, (1874) 678). Lufthaltiges dest. und Regen-W. liefern eine NH_3 enthaltende Pb-Verb. L. BESSNOU (*Compt. rend.* **78**, (1874) 322). — C_2H_2 wirkt rein und trocken auf Schnellot nicht, roh und feucht fast nicht. H. RECKLEBEN u. J. SCHEIBER (*Chem. Ztg.* **39**, (1915) 42).

β) *Säuren und saure Flüssigkeiten.* — HNO_3 löst aus den Legierungen Pb und läßt auf Schliffen eine Schicht Metazinnsäure zurück. CHARPY. — H_2SO_4 wirkt auf zinnreiche und auf gewisse bleireiche (z. B. 12 T. Pb : 5 Sn) Legierungen wenig. POHL (*Dingl.* **122**, (1851) 62). H_2SO_4 von 66° Bé. greift Pb mit 10 % Sn (wie das reine) plötzlich bei 200° an. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 210; *Dingl.* **216**, (1875) 328). Die mittlere Löslichkeit in konz. H_2SO_4 verhält sich bei 1 bis 10 T. Sn auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 1.42 : 1, bei 100° wie 0.75 : 1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). — HCl löst Sn und läßt auf Schliffen $PbCl_2$ zurück. CHARPY. [Ueber Aetzen s. a. S. 748.]

Verd. *Essigsäure* (5.75 %ig.), *Wein-* und *Citronensäure* (die dieselbe Menge NH_3 neutralisieren) lösen bei Abwesenheit und Ggw. der Luft von gleichen Oberflächen weniger Legierung (mit 81, 61 und 34 % Pb) als reines Metall. Die Menge des gel. Pb nimmt mit dem Pb-Gehalt der Legierung ab. Dasselbe Verhältnis ist für Sn nicht so ausgesprochen. Bei Abwesenheit der Luft löst von der Legierung mit 34 % Pb im ganzen Weinsäure weniger als Citronen- und besonders Essigsäure, die Citronensäure von Pb am wenigsten, von Sn am meisten. Bei Zutritt der Luft steigert sich die Gesamt-Wrkg. in der Reihenfolge Wein-, Citronen-, Essigsäure, ebenso die lösende Wrkg. auf Pb, während Sn am meisten von Weinsäure gel. wird. F. P. HALL (*Am. Chem. J.* **4**, (1882/3) 441).

Essigsäure. — Essig löst nur Sn, wenn auf 1 T. nicht über 3 Pb kommen. PROUST; GUMMI; PFAFF (*Ann. Chim.* 57, (1806) 13; *Schw.* **6**, (1812) 225; **11**, (1814) 14). Mit 10 T. W. verd. löst aus Legierungen mit 10 bis 15 % Pb in 48 Stdn. deutliche Spuren Pb, nicht aus solchen mit 5 %. ROUSSIN (*J. Pharm. Chim.* [4] **3**, (1866) 103). Essig greift eine Legierung aus 9 T. Pb und 4 Sn [70.26 % Pb] nicht an. POHL (*Dingl.* **189**, (1868) 428). Essigsäure verhält sich wie H_2SO_4, POHL; löst beide Metalle, in der Regel umso mehr Pb, je reicher die Legierung daran ist. PLEISCHL (*D. Indz.* **1871**, 85). Etwa 4 %ig. Essig

greift in der Kälte zinnreiche Legierungen viel mehr als bleireiche, sd. etwa gleich stark an. In beiden Fällen wird aus den erstern vorzugsweise Sn, aus den letztern überwiegend Pb gel. FR. KNAPP (*Dingl.* **220**, (1876) 446). Die Einw. des Essigs ist sowohl von Oxydation als auch von Reduktion begleitet, die beide durch scheinbar geringfügige Nebenumstände erheblich beeinflußt werden. Stärkster Handelsessig löst beide Metalle mit steigendem Sn-Gehalt in schnell abnehmendem Maße. Er löst mehr Sn als Pb, weil ein Teil des letztern durch die Legierung wieder abgeschieden wird. R. WEBER (*Dingl.* **232**, (1879) 154). Er löst aus Legierungen mit 73 bis 91% Sn etwa gleiche Mengen Sn und abnehmende Mengen Pb, die von $^1/_3$ bis $^1/_{13}$ der gel. Sn-Menge sich vermindern. FREESE bei WEBER. Sehr verd. Essigsäure löst überwiegend Pb, dessen Menge mit dem Pb-Gehalt der Legierung stetig und beträchtlich wächst (z. B. von 7 mg/l bei 10% Pb auf 113 mg bei 90% in 0.05 n.-Säure). Letzteres gilt auch für das Sn. Weniger stark verd. Säure verhält sich primär ebenso. Sekundär aber wird (ausgeprägter mit wachsender Konz. der Säure) das gel. Pb durch das Sn gefällt, das statt seiner in Lsg. geht. Dieses mit dem Pb-Gehalt der Legierung wachsende Lösen des Sn wird entgegengesetzt beeinflußt durch seine Oberflächengröße an der Platte, sodaß der höchste Sn-Gehalt der Lsg. in konzentrierterer Säure bei einem niedrigern Pb-Gehalt der Legierung als in verdünnterer Säure erreicht wird. Dieser Höchstwert beträgt z. B. 43 mg Sn in 1 l Säure (gegen 17 mg Pb) bei der Legierung mit 50% Pb in 0.1 n. Essigsäure; 101 mg Sn (gegen 7 mg Pb) bei der mit 30% Pb in 0.25 n. Säure. Wird das Pb schnell genug gefällt, so wird die Summe des gel. Sn und Pb unabhängig von der Zus. der Legierung. Dies tritt (wenn, wie vorher, die Essigsäure $4^1/_2$ Stdn. wirkt und durch einen Luftstrom mit 1 bis 2 l/Stde. Geschwindigkeit gerührt wird) in 0.1 n. Säure bei Legierungen mit 30 bis 70% Pb, in 0.25 n. Säure mit geringen Schwankungen bei allen ein. Die Zeitdauer begünstigt das Lösen des Pb in 0.05 n. Essigsäure, aber weniger als proportional. Verstärktes Rühren (von 1 bis 25 l/Stde.) beeinflußt den Angriff der Legierungen mit weniger als 30% Pb nicht, erhöht den der andern mit steigendem Pb-Gehalt. Beim Lösen der bleiärmern Legierungen ist also die Oxydation maßgebend, während bei dem der andern die Diffusion des gel. O immer mehr bestimmend wird. Erhöhung der Temp. auf 75° hat geringen Einfluß, weil dem Wachsen der Rk.-Geschwindigkeit und des Diffusionsquotienten durch die Abnahme der Konz. des gel. O annähernd das Gleichgew. gehalten wird. O. SACKUR [Verss. mit WROBEL und SCHEDA] (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **22**, (1904) 205; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 527). — Eine Fl., die an Essigsäure 0.25 n. und zugleich an $NaC_2H_3O_2$ 0.1 n. ist, löst, wie die Säure allein, fast nur Zinn. SACKUR. NaCl-haltiger verd. Essig wirkt wie reiner. Die Aufnahme von Pb ist bei den zinnreichen Legierungen wesentlich abhängig von der Zeit. ROUSSIN (*D. Indz.* 1865, 425). — 2% Cu in den Legierungen ändert ihr Verhalten nicht wesentlich. SACKUR. [Aetzen mit Essigsäure s. S. 748.]

Milchsäure wirkt bei der Konz. 0.05 n. etwa wie 0.25 n.-Essigsäure, bei der Konz. 0.01 n. etwa wie 0.05 n. Essigsäure. SACKUR. — Saure organische Fll. (Wein, Limonade) lösen aus 90% Sn enthaltender Legierung Blei. FORDOS.

γ) Salzlösungen. — S. a. oben bei Essigsäure. — 3.5%ige NaCl-Lsg., D. 1.025, löst, wenn die Platten in der Kälte oder mäßiger Wärme vollständig eintauchen, kein Metall aus Legierungen mit 15 T. Pb : 4 Sn, 9 : 4 und 1 : 4. Die erste Legierung gibt einen bleihaltigen Bodensatz in Spuren, die dritte einen sehr viel größern als die zweite. Letzteres kehrt sich um beim Kochen, während gleichzeitig Sn mit in den Bodensatz geht. KNAPP (452). Legierungen aus 13 T. Pb und 5 Sn sind ebenso widerstandsfähig wie zinnreiche. POHL. NaCl-Lsg. greift eine Legierung aus 5 T. Pb und 4 Sn nicht an;

löst aus einer mit 1 Pb : 7 Sn und auch aus 2 % Pb enthaltender nur Pb, während Sn lediglich beschleunigt oxydiert wird. REICHELT (*Dingl.* **172**, (1864) 155).

f) *Verwendung.* — S. a. unter a) [S. 742/3]. Einzelheiten zu den folgenden sowie viele andere Angaben bei F. PETERS (*Muspratt's Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig **1922**, X, 1275); auch *Muspratt* 3. Aufl., IV, 947. — Techn. Eigenschaften der Legierungen: GUETTIER (*Monit. ind.* **1848**; *Dingl.* **114**, (1849) 133). Zus. chinesischer: BRAUNSCHWEIGER (*N. Repert.* **9**, (1860) 72). — Man unterschied vier*stempliges* Sn (1 T. Pb : 32 Sn), dreistempliges (1 : 5), fünf*pfündiges* (1 : 4), vierpfündiges (1 : 3), zweistempliges oder dreipfündiges (1 : 2), zweipfündiges (1 : 1). *Lötigkeit* nennt der Orgelbauer den Gehalt von 16 oder 14 T. einer Legierung an Sn. — Zinn- (Schnell-, Weich-, Weiß-, Klempner-) *Lote* [mit 36 bis 90 % Sn. Zusammenstellung bei STRAHL (*Elektrochem. Z.* **19**, (1912/13) 174); M. v. SCHWARZ (*Legier.*, Stuttgart **1920**, 89) usw.] sind wohl schon vor 1000 v. Chr. benutzt worden. F. M. FELDHAUS (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1133). Man unterscheidet „starke", die erst über 200° vollkommen fl. werden [z. B. 2 T. Pb : 1 Sn], und „schwache" mit niedrigerm Schmp. (200° bis 180°; 57 bis 80 % Sn). M. WAEHLERT (*Met.* **1920**, 231). Das am leichtesten fl. [Eutektikum] heißt „Sicker-(Sicher-, Tropf-)Lot". [Alte Angabe.] Gewöhnliches Lot sollte mindestens 45 % Sn aufweisen. Zum Füllen benutztes braucht nur 25 % zu enthalten. BUR. STANDARDS (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 535). Die größte Festigkeit ergibt ein Lot mit 46 % Sn, das, besonders bei Ggw. von 0.25 bis 0.5 % Sb, allgemein verwendbar ist. M. L. LISSBERGER (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1918**, 1759; *C.-B.* **1919**, IV, 457). Lötzinn für Konservebüchsen darf in Deutschland nicht mehr als 10 % Pb enthalten. Diese bei 210° schm. Legierung eignet sich auch zum Löten anderer Metalle ebenso gut wie die bei 188° schm. mit 30 % Pb, die durch verd. Essigsäure stärker angegriffen wird. ROTHE (*Mitt. Techn. Versuchsanst.; Glasers Ann.* **1889**, Nr. 296). Das gewöhnliche Lot kann auch für Al benutzt werden. F. SINGER u. H. BARTHEL (*Engl. P.* 21162, 21. 11. 1892). Geeignet ist Sn mit 5 % Pb, Schmp. 280° bis 300°. J. NOVEL (*Compt. rend.* **116**, (1893) 256). — Anw. für viele *Gegenstände des täglichen Bedarfs.* „Calain" („Calin") (126 T. Pb, 17.5 Sn, 1.5 Cu, Spuren Zn; oder 86.5 % Pb, 12.5 Sn, 1 Cu) benutzen die Chinesen zum Auslegen von Teekisten. BRAUNSCHWEIGER. Stanniol enthält 96.21 % Sn, 2.41 Pb, 0.95 Cu, W. KAISER (*Metall.* **8**, (1911) 305); 80.8 % Pb. E. JOHANSON (*Russ. Z. Pharm.* **22**, (1883) 521). „Faluner Diamanten" („Zinnbrillanten", „Zinnschmuck") enthalten 60.4 % Sn, D. 8.5. SCHUBERTH (*Hand- u. Hilfsb. f. d. prakt. Metallarb.* **1883**, 156). Die „Zinnsoldaten" enthalten auf 1 T. Pb 1 oder 1$^1/_3$ Sn. — *Lagermetall* enthält 80 bis 83 % Pb. S. K. PATTESON (*Electrochem. Ind.* **7**, (1909) 22); P. YANUSHEWSKI (*J. Soc. Mech. Eng.* **34**, (1912) 972). — Zu Gerüsten für Akkumulatorenplatten (auch mit Na und Hg). O. u. A. NEUMANN (*Engl. P.* 184762, 23. 11. 1921). — *Verbleien* von Schwarzblech mit einer 67 % Pb enthaltenden Legierung bei 355° bis 360°. HARTMANN (*Metalltechn.* **46**, 52; *Chem. Ztg.* **44**, (1920) II, 152).

A² *Kolloides Bleizinn.* — El. Zerstäubung der gewöhnlichen Legierungen liefert kolloide Teile von anderer Zus. M. KUTSCHEROW jun. (*Z. Chem Ind. Koll.* **11**, (1912) 165).

B. *Sauerstoffhaltige Körper.* a) *Bleistannit* (?). — Alkaliplumbitlsg. wird von Alkalistannitlsg. gefällt. STRENG.

b) *Pb^{II} und Sn^{IV} enthaltende Körper.* b¹) *Oxydgemenge.* — Ein Gemisch aus Pb und Sn oxydiert sich beim Schm. an der Luft viel leichter als jedes Einzelmetall, GLAUBER bei VOLHARD (*J. prakt. Chem.* [2] **3**, (1870) 25), wegen der Verwandtschaft der beiden entstehenden Oxyde zueinander. Das Gemisch von 1 T. Sn mit 4 bis 5 Pb verbrennt in der Glühhitze wie Kohle und brennt dann von selbst fort, gleich schlechtem Torf, unter B. blumenkohlförmiger Auswüchse. BERZELIUS. In der Legierung enthaltenes Pb erschwert die Verbrennung; Sn hindert sie nicht und scheint dabei in purpurnes Oxyd verwandelt zu werden. FOX (*J. Roy. Inst.* **1**, 626). — Die durch Oxydation von Pb-Sn erhaltene zinnhaltige Bleiasche oder bleihaltige Zinnasche schm. für sich oder mit SiO_2 und Alkali zu einem weißen undurchsichtigen Email, das z. B. für Zifferblätter benutzt wird.

b²) *Bleistannat.* α) *Wasserfrei* (?). $PbSnO_3$. — S. unter β).

β) *Wasserhaltig.* $PbSn(OH)_6$. — Von MOBERG ohne Formel angegeben. — Man versetzt K_2SnO_3-Lsg. mit Pb-Salzlsg. (Ausbeute gering), MOBERG (*Berz. J.-B.* **22**, (1843) 142), bei gewöhnlicher Temp. mit $Pb(NO_3)_2$, wäscht mit k. W. und trocknet über H_2SO_4. — Weißes amorphes Pulver. Verliert bei 100° 0.95 % H_2O, beim Glühen 3 Mol. und wird gelblich. Das gelbliche Pulver ist

vielleicht ein Gemenge von SnO_2 und PbO. Es wird durch k. oder sd. W. in längerer Zeit nicht verändert. Unl. in W. [scheinbar etwas l., MOBERG]. L. in verd. HNO_3 (α-Stannat). I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) II, 339; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 158).

		BELLUCCI u. PARRAVANO.			
Sn	27.72	27.37	27.17		
Pb	48.40	48.23	48.25		
O	11.23				
H_2O	12.65			11.72	11.90
$SnO_2,PbO,3H_2O$	100.00				

C. *Schwefelhaltige Körper.* a) *Zinn(2)-bleisulfide.* α) *Hüttenerzeugnis.* — In einem Hochofen, in dem bleiglanzhaltige Erze im Gemenge mit Weißblechabfällen verhüttet wurden, wurde unter der Ofensau ein großes bleiglanzartiges Stück von der durchschnittlichen Zus. 2.8 % Sn, 87.1 Pb, 9.0 S gef. Es bestand aus einem bleiischen Teil mit 99 Pb und 1 Sn und einem sulfidischen mit 4.89 SnS und 95.11 PbS. HEIKE (313).

β) *Das System.* — Der Schmp. des PbS (1106°) sinkt (in N-Atm.) durch SnS stark bis 30 % SnS (946°) und 37.4 % (910°), dann langsam weiter (880° bei 100 % SnS). Die Konzz. 30 und 37.4 % SnS zeigen scharf ausgeprägte Haltepunkte bei 900° und 898°. Das rechte Ende der Eutektikalen fällt wohl mit der Konz. 38.73 % SnS zusammen, sodaß vielleicht die Verb. $SnPbS_2$ vorliegt. In festem Zustande bildet PbS Mischkristalle α mit bis 8 % SnS und SnS Mischkristalle β mit bis 61.27 % PbS. Die erstern sind u. Mk. nach Aetzen mit w. J-Lsg. dunkel bis schwarz; die letztern bleiben hell oder dunkeln nur ganz wenig an. Ihr Aufbau entspricht, namentlich von 0 bis 50 % PbS, durchgängig dem Charakter des SnS. Sie lassen sich leicht von einander abheben, nachdem die Schmelze mit 30 % PbS 2 Stdn. bei 700° erhitzt worden ist. Aus Schmelzen mit 40 % SnS verflüchtigen sich 2 bis 2.6 %, aus mit 90 % hergestellten 3.7 % SnS. W. HEIKE (*Metall.* 9, (1912) 317).

γ) $SnPbS_2$. — Vermutliches künstliches s. unter α). — *Teallit.* — Schwarzgraue (Strich schwarz), metallglänzende, graphitähnliche, biegsame, nicht elastische Schuppen. Rhombisch; a : b : c = 0.93 : 1 : 1.31; hauptsächlich c{001}, o{111}, p{221}; vollkommen spaltbar nach c; abfärbend; Härte 1 bis 2; D. 6.36. Schm. im Kölbchen nicht; gibt etwas S ab. HNO_3 und h. konz. HCl zers. — Gef. (Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Analysen) 30.39 % Sn, 52.98 Pb (0.20 Fe), 16.29 S, Summe 99.86 (ber. 30.51, 53.05, 16.44). G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **14**, (1904) 21; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 310).

b) *Zinn(4)-bleisulfat.* $SnPb(SO_4)_3,3H_2O$. — Ist $PbSnO_3$, in dem O durch SO_4 ersetzt ist, wahrscheinlich $Sn[(SO_4H)_3(OH)_3]Pb$. — Man löst für sich frisch gefällte α-Zinnsäure (aus Na_2SnO_3 durch H_2SO_4 oder aus Na_2SnCl_6 durch verd. KOH in der Kälte) und ebensolches $PbSO_4$ in h. konz. H_2SO_4, mischt, raucht zur Krist. ab, streicht auf Thon und schlämmt den Rest der Verunreinigungen mit Aceton ab. Die Ausgangsstoffe können in äquimol. Mengen oder im Ueberschuß des einen oder andern genommen werden. — Reguläre Würfel. Das H_2O ist sehr fest gebunden; es verflüchtigt sich vollständig erst unter Zerfall der Verb. W. scheidet α-Zinnsäure und $PbSO_4$ ab. Unl. in HCl. — Gef. 18.1 % Sn, 30.9 Pb, 43.5 SO_4 (ber. 17.8, 31.0, 43.1). R. F. WEINLAND u. H. KÜHL (*Ber.* **39**, (1906) 2953; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 249, 245).

D. *Halogenhaltige Körper.* a) *Zinnbleifluoride.* a[1]) *Zinn(2)-Verbindung.* — Wohl *Bleifluorstannit.* — Nur in Lsg. bekannt. — Man trägt SnS in w. HFl ein und neutralisiert die überschüssige HFl durch $PbCO_3$. — Die Lsg. enthält wenig Pb; gibt die gewöhnlichen Rkk. auf Sn und läßt bei der Elektrolyse oder durch H_2S Zinn neben Blei fallen. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 310).

a[2]) *Zinn(4)-Verbindung.* α) $SnFl_4,PbFl_2,3H_2O$. *Bleifluorstannat.* $PbSnFl_6,3H_2O$. — Aus Bleistannatlsg. und HFl. Ausbeute klein. — Vier- oder achtseitige Blättchen; monoklin prismatisch. 0.7485 : 1 : 0.8549; β = 104° 18′. Formen: c{001}, m{110}, ω{11$\bar{1}$}, q{011}, b{010}, r{101}, σ{10$\bar{2}$}. Häufig gestreift, zumal c, parallel a-Achse. (010) : (110) = 54° 3′; (001) : (011) = *39° 38′; (001) : (101) = *40° 48′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = *62° 34′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *64° 16′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{2}$) = 32° 48′. [Ber. von GOSSNER; vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1906**, I, 554).] Gewöhnlich sehr dünne perlmutterglänzende Blättchen, die isomorph mit der Ba-Verb. sind; aus übersättigten Lsgg. warzenförmige Kristalle. Die letztern haben vielleicht weniger Kristall-W., obgleich die Analyse (wegen der eingeschlossenen Mutterlauge) dieselben Werte wie bei den andern gibt. — Ll. Bildet leicht übersättigte Lsgg. Beim Umkrist. teilweise zers. unter Abscheidung von $PbFl_2$, das etwas $SnFl_4$ zurück hält. Die Abscheidung wird durch HFl befördert. CH. DE MARIGNAC (*Compt. rend.* **46**, (1858) 854; *Ann. Min.* [5] **15**, (1859) 254; *Ann.* **107**, (1858) 96; *Oeuvres compl.* I, 623).

			MARIGNAC.	
Pb	207	41.99	40.84	41.56
Sn	118	23.94	24.86	24.42
6Fl	114	23.12		
$3H_2O$	54	10.95		
$PbSnFl_6,3H_2O$	493	100.00		

Die erste Analyse von Blättchen, die zweite von Warzen. MARIGNAC.

β) *In Lösung.* — Reine H_2SiFl_6-Lsg. (durch Lösen von SnS_2 in überschüssiger HFl unter anfänglichem geringen Erwärmen, Fällen der Verunreinigungen aus der schwach gelblichen Fl. durch etwas $PbCO_3$, Filtrieren und Verjagen des H_2S durch einen kräftigen Luftstrom) löst $PbCO_3$ ohne Rückstand. — Die Lsg. (97 g Pb/l und von anderer Konz.) scheidet bei der Elektrolyse kein Sn, aber die ber. Menge Pb als weißen zusammenhängenden Ueberzug auf der Pb-Blechkathode ab. FISCHER u. THIELE (311).

b) *Zinn(2)-bleichlorid.* — $SnCl_2$ und $PbCl_2$ sind fl. und fest vollständig mischbar. G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 267); C. SANDONNINI u. G. SCARPA (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) II, 62). Die Temp. der beginnenden Krist. steigt vom Schmp. des $SnCl_2$ durch $PbCl_2$ fast proportional der zugesetzten Menge. Die der beendeten ist konvex gegen die Konz.-Achse. Sie ist nur durch die Erhitzungskurve feststellbar, in der ein scharfer Knick den Beginn des Schm. anzeigt. HERRMANN. Nach ihm:

% $SnCl_2$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t°, Krist.- Anfang	501	471	452	429	403.5	379	356	334.7	302.5	275	247.2
t°, Krist.- Ende	501	436	395	357	324	309	285	255	243	241	247.2;

nach SANDONNINI u. SCARPA:

Mol.-% $PbCl_2$	0	7.06	14.6	22.7	31.0	40.7	50.30	61.3	73.1	85.8	100
t° Beginn der Krist.	250	270	298	328	350	378	403	430	450	473	495
t° Ende „ „		259	287	319	339	378	393	420	440	461	

— Alle Schmelzkuchen zeigen denselben Bruch. HERRMANN.

c) *Zinn(2)-bleijodid.* $SnPbJ_4,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) (bei 100°?). P.] Bildungswärme SnJ_2,PbJ_2 = + 12.1 WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) + 12.7 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 416).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Aus der mit PbJ_2 gesättigten sd. Lsg. von SnJ_2 in rauchender HJ nach dem Filtrieren beim Erkalten. Bildungswärme + 8.8 WE. — Feine Nadeln. Lösungswärme — 7.5 WE. — W. zers. MOSNIER (415).

		Mosnier.	
Sn	12.07	11.92	12.00
Pb	21.18	21.22	21.2
J	51.99	51.65	51.75
H_2O	14.76	14.70	14.65
$SnPbJ_4,8H_2O$	100.00	99.49	99.60

E. *Phosphorhaltiges Bleizinn.* — Aehnlich der Phosphorbronze. Krupp (*Die Legierungen*, 3. Aufl., **1909**, 204).

F. *Leichtmetallhaltiges Bleizinn.* a) *Bleizinnkalium.* — Wie Pb-Sb-K [S. 709.] Hanemann u. Stockmeyer.

b) *Bleizinnnatrium.* — Man schm. Pb in einem dickwandigen Eisentiegel ein, gibt Sn zu, läßt bis zum beginnenden Erstarren abkühlen und trägt nach und nach Na ein. Durch die frei werdende Verbindungswärme wird das Bad eben noch fl. gehalten. So werden größere Verluste durch Oxydation vermieden. J. Goebel (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 209 [I]). — Sn erniedrigt lediglich den Schmp. von Pb-Na, läßt aber bis 6 % Sn den allgemeinen Gefügeaufbau ungeändert: die Konz. des binären Eutektikums und die Mischkristallgrenzen werden nicht geändert. J. Goebel (*Z. Ver. d. Ing.* **63**, (1919) 428 [II]). Bei Erhöhung des Sn-Gehalts (bis auf 15 %) dürfte Sn als Gefügebestandteil erscheinen. Goebel (II, 430). — Langsame Abkühlung (Einsetzen des Tiegels mit der Probe in einen auf 320° vorgewärmten Graphittiegel) der Schmelzen mit bis 6 % Sn (Mischkristalle) und bis 4 % Na unter Einleiten von H ergibt den eutektischen Punkt bei 2.7 % Na (wie bei Pb-Na) und bei 296°. Die Pb-Sn-Mischkristalle lösen (wie Pb) nur etwa 0.8 % Na. Das Ansteigen der Linie der beginnenden Erstarrung über 3 % Sn deutet auf eine Verb. in der Nähe. Goebel (I, 224). — Seigerung und Lunkerbildung sind schwach, letztere bei höherem Sn-Na-Gehalt stärker. Goebel (I, 228). — Die Härte wird gleich der des Pb-Na erst bei höherem Na-Gehalt; die größte liegt bei 6 % Sn und 1.5 bis 2.5 Na, nach Brinell (4 mm, 20 kg, 20 Sek.) bei 36, 38, 36, während Pb-Na 33 Härtegrade schon bei 0.8 % Na hat [S. 562]. In den Legierungen von Pb mit 4 % Na steigt die Härte durch Sn nicht oder außerordentlich wenig, entgegen dem Einfluß, den Hg ausübt. Goebel (II, 428). — Beim Stauchen nimmt die Höhenverminderung der Probekörper des Pb-Na mit wachsendem Zusatz an Sn zunächst mehr, dann weniger ab. Viel beträchtlicher ist die Abnahme bei Pb-Sn durch Na (im Mittel 50 % durch 0.5 % Na). Sie geht aber nur bis 1.5 % Na (etwa 11 % von 2 % Sn ab). Zur B. von Rissen beim Stauchen neigen besonders die Legierungen mit 1 % Na. Bei den über 1.5 % Na enthaltenden drückt Zusatz von Sn die Neigung herab. Goebel (II, 429). — Die Zähigkeit (Biegefähigkeit) von Pb-Na wird durch Sn bedeutend erhöht. Sie nimmt bei gleichem Sn-Gehalt mit steigendem Na-Gehalt ab, langsamer bei 4 bis 6 % Sn als bei 1 bis 3. Der Biegewinkel, bei dem Riß oder Bruch auftritt, beträgt z. B. bei 1 % Sn und 0.5 Na 90°, 2.5 Na 20°; 4 % Sn und 0.5 Na $>$ 90°, 2.5 Na 25°; 6 % Sn und 0.5 Na $>$ 90°, 2.5 Na 30°. Goebel (II, 429). — Die Angreifbarkeit des Pb-Na durch W. [S. 563] hebt Sn nicht auf, weil es nicht die Ungleichförmigkeit des Gefüges beseitigt. Goebel (II, 430). — Wie Pb-Sn-Na [S. 710]. Hanemann u. Stockmeyer. Legierungen mit bis 5 % Sn und unter 4 % Na sind weniger spröde als Pb-Na und chem. widerstandsfähiger. Etwas Cu erhöht die Härte. W. Stockmeyer u. H. Hanemann (*D. R.-P.* 306 892, 14. 9. 1915).

c) *Bleizinnbaryum.* — Zu Lagermetallen aus Pb mit 2 bis 4 % Ba [S. 579] kann Sn (allein oder mit andern Metallen) gesetzt werden. Metallbank u. Metall.-Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 301 380, 19. 1. 1917; *Schweiz. P.* 86 588, 4. 2. 1920).

d) *Bleizinncalcium.* — Eine Legierung mit 47.5% Pb, 47.5 Sn und 5 Ca ist als Aluminiumlot geeignet. Ch. G. Carroll u. W. H. Adams (*Am. P.* 906383, 19. 11. 1907).

e) *Bleizinnmagnesium.* e[1]) *Allein.* — Das ternäre System ergibt bei thermischer und mkr. Unters. außer den reinen Bestandteilen die Verbb. $SnMg_2$ (783°) und $PbMg_2$ (551°) sowie Mischkristalle α (gesättigt mit 57% Pb, 21 Sn, 22 Mg), die bei 570° mit der Schmelze aus 79.5 Pb, 1.2 Sn und 19.3 Mg Mischkristalle β bilden, deren gesättigter fast wie die Schmelze zusammengesetzt ist. Das Eutektikum [Sn, Pb, α] mit 30 Pb, 68.5 Sn und 1.5 Mg schm. bei 166°; [Pb, α, β], mit 97 Pb, 3 Mg bei 248°; [Sn, α, β] mit 67 Pb, 33 Mg bei 467°. A. v. Vegesack (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 388). Graphische Darst. im rechtwinkligen Koordinatensystem: W. Hommel (*Z. Met.* 13, (1921) 462). — Sn macht das durch weniger als 1% Mg gehärtete Pb wieder weich. C. O. Thieme (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). Viele Legierungen sind porig, sehr spröde und brüchig und oxydieren sich schnell an feuchter Luft. Vegesack (413). Sn vermindert die chem. Widerstandsfähigkeit von Pb-Mg. W. Stockmeyer u. H. Hanemann (*D. R.-P.* 306892, 14. 9. 1915). — Wie Pb-Sb-Na [S. 710]. Hanemann u. Stockmeyer.

e[2]) *Mit Natrium.* — Wie Pb-Sn-Na. Hanemann u. Stockmeyer.

f) *Bleizinnaluminium.* — Man schm. in Leuchtgas-Atm. Al, fügt Pb und Sn zu, rührt kräftig, gießt, schm. um, reibt, solange die M. vor dem vollständigen Schm. noch pastig ist, am Tiegelboden mit einem h. Pistill aus feuerfestem Thon, bringt durch Steigerung der Temp. in vollständigen Fluß, rührt kräftig, erhält noch einige Zeit in ruhigem Fluß und gießt. Es oxydiert sich hauptsächlich Pb. Das PbO verhindert 1/4 bis 1/3 der Legierung am Zusammenfließen. C. R. A. Wright (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 14). — In den Legierungen ist Pb mit Al beschränkt, Sn mit Pb einerseits und mit Al andrerseits unbegrenzt mischbar. C. R. A. Wright u. C. Thompson (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 26); C. R. A. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017). [S. a. Pb-Zn-Sb, S. 735.] Läßt man die gut durchgerührte Schmelze 7 bis 8 Stdn. bei 800° ruhig stehen [vgl. Pb-Sn-Zn, S. 780], so bleibt sie gleichförmig, wenn der Gehalt an Sn nicht unter 62.6% beträgt. Dann nähert sich das Verhältnis Pb : Al in der Schmelze der Formel $PbAl_7$ (gef. aus der 19.4% Pb, 62.6 Sn und 18 Al enthaltenden Legierung 51.9 Pb, 48.1 Al; ber. 52.3, 47.7). Die andern Schmelzen sondern sich in je zwei Schichten. Diese für sich schnell abgekühlt liefern je eine leichtere Legierung, die eine gesättigte Lsg. von Pb in Al-Sn ist, und eine schwerere, eine gesättigte Lsg. von Al in Pb-Sn. Die Löslichkeit des Pb in Al-Sn und des Al in Pb-Sn steigt mit zunehmendem Sn-Gehalt der Schmelzen. Die kritische Kurve ist im Dreieck-Diagramm durch die Endpunkte von Linien gegeben, die bei wachsender Sn-Menge die Zahlen für den Al-Gehalt in den leichtern mit dem entsprechenden Pb-Gehalt in den schwerern [s. die Tabelle] verbinden. Das Sn verteilt sich auf die beiden Legierungen nach seiner Menge und nach dem Verhältnis Pb : Al. Sein Ueberschuß in der leichtern Legierung über den Gehalt in der schwerern hat einen positiven Höchstwert, der in der schwerern Legierung bei einem der Verb. Pb_3Sn nahe liegenden Verhältnis Pb : Sn erreicht wird (gef. aus jener Legierung 83.61% Pb, 15.97 Sn; ber. 84.03, 15.97), und einen negativen. Beispielsweise [andere Legierungen im Original] ist der

Sn-Ueberschuß in %	in der leichtern Legierung Pb	Sn	Al	gegen die schwerere Legierung Pb	Sn	Al
+ 1.65	1.86	6.25	91.89	95.33	4.60	0.07
+ 3.33	2.33	14.50	83.17	88.77	11.17	0.06
+ 7.75	2.22	20.26	77.52	87.43	12.51	0.06
+ 11.03	2.99	27.00	70.01	83.61	15.97	0.42
+ 5.73	5.02	39.37	55.61	65.35	33.64	1.01
— 0.07	5.58	45.34	49.08	51.89	45.41	2.70
— 7.05	5.78	48.11	46.11	39.73	55.16	5.11
— 9.59	9.38	54.62	36.00	24.52	64.21	11.27
— 5.93	15.00	59.14	25.86	23.06	65.07	11.87
— 3.65	17.04	60.27	22.69	21.78	63.92	14.30

Auf der Al-Seite scheint die Neigung zur B. von $SnAl_4$ (gef. aus der 6% Pb, 49 Sn, 45 Al enthaltenden Legierung 52.1 Sn, 47.9 Al; ber. 52.2, 47.8) vorhanden zu sein. WRIGHT (16). — HNO_3 greift die Al-reichen Legierungen sehr schwer an. WRIGHT (15). — Aluminiumlot aus 3.2 T. Pb, 12.8 Sn, 1 Al. J. CAYORCA (*Am. P.* 1161612, 11. 5. 1915).

G. *Siliciumhaltige Körper.* — *Kaliumbleisilikatstannat.* — Ueber eine emailartige M. s. unter B, b[1]) [S. 761].

H. *Arsenhaltige Legierungen.* — Zusatz einer Legierung aus etwa gleichen Teilen Sn und As zu Pb liefert ein gutes Lagermetall. W. ZIMMER (*D. R.-P.* 299769, 9. 4. 1916). S. a. S. 771, Z. 15 bis 13 v. u.

J. *Antimon mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinnantimon.* α) *Herstellung und Gießen.* — 1. Man schm. und mischt möglichst weit unter dem Schmp. des Pb unter Holzkohle, HALFMANN (*Glaser's Ann.* **1916**, 81); schm. Sn-Sb unter KCN, fügt Pb hinzu, schüttelt, hört kurz darauf zu heizen auf und läßt langsam im Gasofen abkühlen. So wurde eine Legierung mit 10% Pb, 67.5 Sn und 22.5 Sb aus 90 T. einer Legierung mit 75 Sn und 25 Sb durch 10 T. Pb hergestellt. W. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1308 [I]). Man fügt feines Sb-Pulver zu der gemischten Pb-Sn-Schmelze. J. HOYLE (*Engl. P.* 2783, 22. 10. 1870). — Seigerung, HEYN u. BAUER, und langsame Diffusion des Pb in Sn-Sb, LOEBE, erschweren die Herst. gleichförmiger Legierungen. Die harten Einschlüsse reichern sich oben an. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* **12**, (1920) 379). [S. a. unter ε), S. 770.] Man gießt [s. dazu auch BAUER unter ε), S. 770] unter dem Schmp. des Sn in eine auf 100° angewärmte Form und läßt so langsam erkalten, daß die mkr. Kristallkörner 0.24 μμ groß werden. HAGUE (*Engng.* **89**, (1910) 826). Man gießt bei 450° bis 470° und läßt möglichst schnell ohne Erschütterung der Form abkühlen. HALFMANN. Das schnelle Abkühlen zwischen der Temp. der beginnenden und vollendeten Erstarrung ist zur Unterdrückung oder Verminderung der Seigerung [s. oben] notwendig. HEYN u. BAUER (230); BAUER (557). [Ueber Gießen s. a. *Metalltechn.* **40**, (1914) 18; J. C. WORK (*School Min., Nov.* **1914**); unter Druck: CH. PACK (*Met. Ind. N. Y.* **18**, (1920) 410).]

β) *Konstitution.* — Die thermische Unters. des Systems wird dadurch erschwert, daß bei der Krist. meist kein vollständiges Gleichgew. sich einstellt, weil die Diffusionsgeschwindigkeit in den Mischkristallen weit hinter der normalen Abkühlungsgeschwindigkeit zurückbleibt, und dadurch, daß die bei der Krist. der ternären Schmelzen sich bildenden Phasen stark zur örtlichen Entmischung neigen. — Die drei Arten Mischkristalle des Systems Sn-Sb sind in Pb gel. Sie bilden in den 4 primären Schmelzflächen des dreiseitigen Prismas, das die Raumfigur des Systems darstellt, drei nach der Sn-Pb-Seite abfallende Flächen der Krist. Diese werden von der vierten, die sich vom Schmp. des Pb nach der Sn-Pb-Seite senkt und der Krist. des Pb entspricht, in einer Rinne geschnitten, die vom

eutektischen Punkt des Systems Pb-Sb anfangs bei 245° praktisch wagerecht verläuft und dann allmählich durch den Raum bis zum eutektischen Punkt des Systems Sn-Pb abfällt. Zwei wagerechte Ebenen des nonvarianten Gleichgew., die den Existenzgebieten je zweier gesättigter Sn-Sb-Mischkristallarten angehören, liegen bei 245° und 191°. Ein ternärer eutektischer Punkt ist nicht vorhanden. Die meisten techn. verwendeten Legierungen liegen in ihrer Zus. nahe der Grenzkurve im Gebiete der primären Sb-reichen Sn-Sb-Mischkristalle und werden dadurch wertvoll, daß die sekundäre Phase, ähnlich einem binären Eutektikum, harte und weiche Bestandteile in sehr feiner Verteilung enthält. R. Loebe (*Metall.* 8, (1911) 48). — Zwischen Sn und mit 10% Sb gesättigtem α-Sn liegt ein Haltepunkt bei 244°. Nach der Sb-Seite zu folgt einer bei 422° und dann die Verb. SnSb. Der untere Haltepunkt (zweite Umwandlungspunkt) des Systems liegt bei 190° und entspricht entweder einer Legierung mit 40% Pb, 57.5 Sn und 2.5 Sb oder einer mit etwas mehr (aber nicht über 3%) Sb. W. Campbell (*Metall.* 9, (1912) 422 [II]; *Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1912**, 1381; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **44**, (1913) 830). Mikrographisch ergibt sich ein oberer ternärer Rk.-Punkt R bei 80% Pb, 10 Sn und bei 245° (etwa 2° unter dem Eutektikum Pb-Sb) sowie ein unterer Haltepunkt P bei 40 Pb, 57.5 Sn und bei 189°. W. Campbell u. Elder (*School Min.* **32**, (1911) 244; *J. Soc. Chem. Ind.* **30**, (1911) 693). Dies ist zu bestätigen, Campbell (II); nur für R. P liegt bei 36.5 Pb und 60.5 Sn. Loebe. — Bezeichnet E_1 die Schmelze mit 36% Pb und 64 Sn, E_2 die mit 87 Pb und 13 Sb, b die mit 80 Pb, 10 Sn und 10 Sb, d die mit 42.5 Pb, 53.5 Sn und 4 Sb, Pb reines Blei und unter den Mischkristallen P(α) die von Pb mit 0 bis 18% Sn, α die von Sn mit 0 bis 10 Sb, β die von Sb mit 47 bis 50 Sn, δ die von Sb mit 0 bis 10 Sn, so ergeben sich nach beendetem Erstarren bei Eintritt vollkommenen Gleichgewichts: I. zwischen E_2 (245°) und b (242°): δ, das Eutektikum (porphyrische) [Pb + δ]; Pb, [Pb + δ]; II. bei b (242°): δ, [Pb + δ], [Pb + β]; $\delta + \beta$, [Pb + β]; [Pb + β]; Pb, [Pb + δ], [Pb + β]; III. zwischen b (242°) und d (184°): β, [Pb + β]; Pb, [Pb + β]; IV. bei d (184°): β, [Pb + β], [Pb + α]; $\beta + \alpha$, [Pb + α]; Pb, [Pb + β], [Pb + α]; V. zwischen d (184°) und E_1 (181°): [Pb (α) + α]; α, [Pb (α) + α]; Pb (α), [Pb (α) + α]. E. Heyn u. O. Bauer (*Unterss. über Lagermetalle, Sb-Pb-Sn-Legierungen, Berlin* **1914**; zugleich *Beiheft der Verh. Ver. Gewerbfl.* **1914**, 32); O. Bauer (*St. Eisen* **35**, (1915) 446). [S. a. die graphische Darstellung dieser Ergebnisse im rechtwinkligen Koordinatensystem und verschiedene Mikrophotogramme bei W. Hommel (*Z. Met.* **13**, (1921) 459).] Die Legierung mit 5% Sn und 15 Sb hat harte Einschlüsse von SnSb in einer Grundmasse aus dem Doppeleutektikum [Pb, δ-SnSb (10% Sn)], [Pb, β-SnSb (50% Sn)]. Czochralski (374). — Das Eutektikum mit 80% Pb, 10 Sn, 10 Sb schm. bei 245°. M. Waehlert (*Met.* **1920**, 231). — Schm. man Pb mit 25, 33 und 75% Sn ein, legt darauf Sb und schm. durch Erhitzen von oben erneut, so diffundieren die Schichten ineinander, und man erhält in der Mitte bei 25% Sn ein Eutektikum, dessen Menge bei etwa 15% Sn am größten sein würde; bei 35% Sn ein stark vermindertes in Häufchen mit pseudo-kristallinischen Umrissen; bei 75% Sn kubische Kristalle von SnSb. Dieselben erscheinen über dem zuerst erwähnten ternären Eutektikum, wenn man Sn in Pb-Sb mit 12% Sb diffundieren läßt. Auf diese Weise läßt sich leicht Sb, auf die erste Sn im Pb nachweisen. Le Gris (*Rev. Mét.* 8, (1911) 614, 620, 622).

γ) *Farbe, Gefüge und Dichte.* — Die Legierungen sind silbergrau bis blaugrau. Heyn u. Bauer (60); Bauer (448). — Das *Gefüge* [s. a. Heyn u.

BAUER unter β), sowie unter ε)] des Eutektikums besteht bei starker Vergrößerung aus verhältnismäßig dicken abwechselnden Lagen eines harten und eines weichen Bestandteils. Beim Aetzen tritt glänzende perlitähnliche Struktur auf, die besonders bei 80% Pb, 5 Sn, 15 Sb schön krist. ist. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 509). Gibt man Letternmetall für kleine Typen mit 60% Pb, 15 Sn, 25 Sb (weiß, bröckelnd, von grobkristallinischem Bruch, Härte 2.2) eine schön krist. Fläche, indem man etwa 10 g auf einem Scherben schm. und die Oxydhaut mit Papier abstreift, so sieht man unter schwacher Vergrößerung spiegelnde gleichseitige Dreiecke (200 bis 250 μ; Härte 1.8; Pb-Sb), die als Oktaeder zu deuten sind, und weniger glänzende Quadrate (120 bis 150 μ; Härte 2.4, Sn-Sb), die durch ziemlich große, etwas eingesunkene Zwischenräume mit geflossenem mehr grauen Metall (Härte 1.5) getrennt sind. Diese Grundmasse wird nach dem Polieren, wobei die Dreiecke durch Abbröckeln der Ecken zu Sechsecken werden, durch HCl am stärksten geätzt und zeigt dann körniges fein kristallinisches Gefüge. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig **1894**, 60). Reibt man den Schliff mit einem Tropfen Seifenwasser oder Petroleum auf Spiegelglas, so verschwindet die Zeichnung, weil die härtern Kristalle niedergedrückt und Teilchen der weichern Legierung über die ganze Fläche verschleppt werden. BEHRENS (62). Das fein kristallinische Magnolia-Antifriktionsmetall aus 77.8% Pb, 5.9 Sn, 16.3 Sb, mit reichlicher fein körniger Grundmasse zeigt u. Mk. neben den Pb-Sb-Oktaedern (20 bis 30 μ) kleine und spärlich gesäte Sn-Sb-Würfel. BEHRENS (61). — *Dichte* der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb (auch mit Cu) 10 bis 11. CZOCHRALSKI (386).

δ) *Mechanische Eigenschaften.* — Die mech. Eigenschaften liegen im großen und ganzen zwischen denen von Pb-Sb und Babbittmetall. HAGUE. Der Widerstand gegen Belastung ist ziemlich klein, aber wegen des Sn größer als bei Pb-Sb. Dieses wird durch Sb zähe und hart, ohne daß seine Sprödigkeit steigt. G. H. CLAMER (*J. Franklin Inst.* **156**, (1903) 49; *J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 912). Sn verbessert von 5 bis 6% ab *Härte* und *Druckfestigkeit* von 12% Sb enthaltendem Hartblei. M. DREIFUSS (*Z. Elektrochem.* **28**, (1922) 100). Sn-Sb wird durch Pb spröde. CHAUDET. Die Legierungen sind brüchig und schwach. Die allgemeinen mech. Eigenschaften der Legierungen mit weniger als 15% Sn werden durch höchstens 10% Sb begünstigt; scheinen am besten in der Umgebung dieser Zus. zu sein. Die Härte steigt mit wachsendem Sb-Gehalt, anscheinend bis zu einem Höchstwert bei 70% Pb, 10 Sn, 20 Sb. Im einzelnen [Auswahl]:

Zus. in %			Fließgrenze t/Quadratzoll [1 = 1.57 kg/qmm]	Festigkeit t/Quadratzoll	Dehnung %	Stauchung um 50% Last in tons	Brinellhärte (10 mm Kugel, 200 kg)
Pb	Sn	Sb					
88	4.1	7.9	2.14	2.41	1.5	12.7	15.2
76.8	14.8	8.4	2.81	3.08	1.0		18.0
85.2	4.6	10.2	4.01	6.17	10.5	12.6	23.2
64.2	5.9	29.9	3.75	5.62	1.0	6.5	28.8
68.8	9.1	22.1	4.55	4.55		9.8	37.0

O. W. ELLIS (*Inst. Met.; Engng.* **105**, (1918) 298; *Z. Met.* **12**, (1920) 70). — Eigenschaften [Quellen und andere Legierungen im Original] nach HEYN u. BAUER (224); BAUER (554):

Zus. in %			Zustand nach schneller Abkühlung bei + 20°					Erstarrungs-	
			Kugeldruck-Härte	Stauchverss.		Druckverss.			
Pb	Sn	Sb	kg bei 0.05 mm Eindruck	Spez. Schlagarb. cm kg/ccm	Schlagfest. kg/qmm	Höhenvermd. des Probezylinders %	Spannung bei 2% Höhenvermd. kg/qmm	Anfang t°	Ende t°
90	2	8	15	> 800	9.0	> 35	530	268	242
87	6	7	15	> 600	11.0	> 35	570	268	242
85	5	10	18	700	12.4	> 35	700	250	242
80	4	16	21	500	13.3	> 45	780	275	242
80	10	10	22.5	600	15.0	35	815	242	242
76	14	10	22	700	14.9	35	730	239	184
70	20	10	20	700	13.0	> 35	650	234	184
70	10	20	31	300	17.7	27.5	1030	289	242
68	15	17	27	400	17.0	30	950	273	242
56	36	8	14	> 800	12.0	32.5	500	231	184
50	40	10	15	800	13.4	32.5	500	241	184
50	35	15	20	450	15.9	25	735	271	184
42	46	12	17	800	15.0	40	650	255	184
37	38	25	30	300	23.0	15	1100	321	184
10	75	15	26	> 1000	20.0	30	830	279	184
5	75	20	28	> 1000	22.7	25	930	309	184

— Die *Härte* von schnell abgekühlten Blöckchen, die kleine Saugtrichter und bei mehr als 30 % Sb vielfach kleine Lücken und Poren aufweisen [vgl. unter ε), S. 770], erreicht einen Höchstwert bei 10 % Pb, 30 Sn, 60 Sb. Die von Pb-Sb wird durch Sn [vgl. die Abbildung bei LE GRIS (618)], die von Sn-Sb durch Pb und die von Pb-Sn durch Sb wesentlich gesteigert. Setzt man zu Pb-Sb mit weniger als 25 % Sb allmählich Sn, so steigt die Härte zunächst, nimmt dann allmählich ab, wächst wieder zu einem zweiten Höchstwert und fällt schließlich schnell zu der des reinen Sn-Sb. Anlassen bei 150° macht die zinnreichen Legierungen härter, die mit viel Pb-Sb weicher. HEYN u. BAUER (83, 113, 232); BAUER (448, 557). Die höchste Härte ergibt die Verb. SnSb nach der mkr. Prüfung der Eindrücke, die ein Glaskügelchen von 0.74 mm Dm. unter 750 g Druck hervorbringt. LE GRIS (618). [S. a. BEHRENS, S. 768.] Härte der Legierung mit 5 % Sn und 15 Sb bei gewöhnlicher Temp. 20 bis 25 kg/qmm, bei 100° 12, bei 200° etwas über 5. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* 12, (1920) 390). — Die durch *Stauchverss.* (stoßweise Beanspruchung) zu ermittelnde spez. Schlagarbeit (bis zum Auftreten von Rissen oder Bruch) ergibt im allgemeinen schnelles Wachsen der Sprödigkeit mit steigender Härte, bei zinnreichen Legierungen mit weniger als 25 % Sb keine Sprödigkeit selbst bei verhältnismäßig hoher Härte. Die Schlagfestigkeit (Beziehung zwischen spez. Schlagarbeit und Höhenverminderung der Probezylinder) bei — 20° ist wenig von der bei + 20° verschieden, die bei 100° durchweg geringer (im Mittel um etwa 25 %). HEYN u. BAUER (138, 157, 233); BAUER (448, 558). Stauchfähigkeit der Legierung mit 5 % Sn und 15 Sb 46 %. CZOCHRALSKI (390). — Die Ausnahmestellung der zinnreichen Legierungen mit weniger als 25 % Sb ist bei der Beanspruchung mit sehr geringer Geschwindigkeit nicht vorhanden. Diese (*Druckverss.*) ist im allgemeinen von der Zus. ähnlich abhängig wie die Kugeldruckhärte. Während reine Pb-Sn-Legierungen sich bis zu 50 % Höhenverminderung zusammendrücken lassen, ohne Risse zu bekommen, und bei 2 % Höhenverminderung hohe Spannungen bis zum Auftreten von Rissen aufweisen, ist die Höhenverminderung bei den Sb-haltigen Legierungen geringer und die Spannung schwankend. Letztere nimmt bei 10 % Sb mit steigendem

Pb-Gehalt zunächst ab bis 950 kg/qmm bei etwa 50 bis 60% Pb und steigt dann wieder etwas an, sinkt bei 20% Sb, bis der Pb-Gehalt 40% beträgt, und fällt bei 30% Sb mit steigendem Pb-Gehalt zunächst etwas, steigt dann schwach an bis 40 bis 50% Pb und sinkt schließlich wieder nach der reinen Pb-Sb-Legierung zu. HEYN u. BAUER (184, 234); BAUER (449, 558). Die Legierung mit 5% Sn und 15 Sb hat die Stauchfähigkeit 46%, die Druckfestigkeit 17 kg/qmm. CZOCHRALSKI (390). Die geringe Tragfähigkeit sinkt leicht, weil Neigung zur B. von Bleinestern besteht. CZOCHRALSKI (378). Trotzdem ist die Gleitfähigkeit bei kleinen Drucken größer als bei Pb-Ca, Pb-Ba, Sn-Sb, Cu-Sn, schon bei 100 kg/qmm aber niedriger als bei Pb-Ca und Pb-Ba. CZOCHRALSKI (388). Reibungswiderstand: VON HANFFSTENGEL (*Z. Met.* 12, (1920) 396). — Elastizitätsgrenze 0.9 kg/qmm. CZOCHRALSKI (389).

ε) *Wärmewirkung und -behandlung.* — Die in der Tabelle S. 769 aufgeführten Tempp. der beginnenden Erstarrung fallen mit den sog. Schmelztempp. zusammen, d. h. mit denen, die bei genügend langsamer Erwärmung nötig sind, um alle Teile der Legierung eben fl. zu machen, und ergeben mit einem Zuschlag von erfahrungsgemäßer Höhe die zweckmäßigste Gießtemp. BAUER (556). Einen wirklichen *Schmelzpunkt*, d. h. Zusammenfall des Beginns mit dem Ende der Erstarrung haben nur die Legierungen mit 80% Pb, 10 Sn, 10 Sb (242°) und 42.5 Pb, 53.5 Sn, 4 Sb (184°). HEYN u. BAUER (230). Die Legierungen schm. um so leichter, je mehr die Zus. sich derjenigen der primären Sn-reichen Sn-Sb-Mischkristalle nähert, am niedrigsten bei der Konz. des Eutektikums Pb-Sn. LOEBE (48). Die Krist. beginnt nach LOEBE (40) beispielsweise

bei t°	183	190	194	195	196	200
% Pb, Sn, Sb	35, 62.5, 2.5	40, 58, 2	30, 67.5, 2.5	35, 61, 4	45, 53, 2	30, 65, 5

bei t°	200	200	220	276	315	348
% Pb, Sn, Sb	25, 71, 4	50, 47.5, 2.5	65, 30, 5	60, 25, 15	35, 41, 24	20, 50, 30

bei t°	348	402	500	505
% Pb, Sn, Sb	10, 62, 28	25, 35, 40	10, 30, 60	5, 33, 62

Diese Legierungen weisen 2. Knicke und Haltepunkte bei folgenden Tempp. auf: —, 180; —, 185; 186, —; —, 189; 183, —; —, 188; 188, —; 193, —; —, 188; 228, 187; 227, 194; 204, 193; 220, 186; 355, 144; 362, 245; 408, 243. LOEBE (40). — Beim Erstarren besteht große Neigung zu örtlicher Entmischung, weil die einzelnen Phasen sehr verschiedene spez. Geww. haben. LOEBE (48). Diese Neigung zum *Seigern* und *Lunkern* ist stark bei der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb, bei der sich demnach die harten Einschlüsse leicht oben anreichern. CZOCHRALSKI (379). Der Neigung zum Seigern (die dadurch zustande kommt, daß die aus der fl. Legierung zuerst ausgeschiedenen harten Sb-reichen Würfel in dem schweren Pb-reichen Fl.-Rest nach oben schwimmen) zeigt sich bei langsamem Abkühlen und ist besonders stark bei 10 bis 30% Sb. Sie vergrößert sich bei den Legierungen mit weniger als 25% Sb erheblich mit steigendem Sn-Gehalt, bis dieser mittlere Werte [35 bis 45%] erreicht hat, und geht dann wieder etwas zurück. Dem Seigern wird bei der Herst. von Lagerschalen oder Lagerausfütterungen entgegengearbeitet durch möglichst schnelles Abkühlen während der Erstarrung [vgl. unter α), S. 766], durch Einlegen von Kühlstäben aus schwerer schmelzbaren Metallen oder durch Einführen von Cu in die Legierung. HEYN u. BAUER (39, 52, 231); BAUER (557). Auch bei den seigerungsfreien schnell abgekühlten Blöcken treten immer kleine Saugtrichter auf, bei mehr als 30% Sb vielfach als deren Fortsetzung kleine Lunker und Poren. Letztere zeigen langsam abgekühlte Legierungen bei viel Sb nur vereinzelt, während die Sb-armen (10%) zum Teil große

Schwindungshohlräume aufweisen. BAUER (448). — Schwindmaß der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb beim Gießen 0.6%. CZOCHRALSKI (386). — Die *Geschwindigkeit der Abkühlung* beeinflußt auch das Gefüge. Die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle δ und β sind in den schnell abgekühlten Legierungen erheblich feiner als in den langsam abgekühlten, die Eutektika [Pb + α] und [Pb + β] verschwommener. [Pb + α] wird erheblich deutlicher durch *Anlassen* bei 150° (130 Stdn.), wohl weil dieses die Einstellung des vollkommenen Gleichgew. begünstigt. [Ueber den Einfluß des Anlassens auf die Härte s. S. 769.] *Ueberhitzen* beim Einschm. verschlechtert die Eigenschaften. Dies ist vielleicht auf das Auftreten von SnO_2-Kristallen im Gefüge zurückzuführen. Sie zeigen sich bei den Sb-reichern Legierungen, die zum Einschm. hohe Temp. erfordern, und werden umso zahlreicher und gröber, je höher und je länger die fl. Legierung erhitzt wurde. Ihre Farbe unterscheidet sich im auffallenden Licht nur unwesentlich von derjenigen der Pb-Sn-Sb-Legierungen, sodaß sie meist nur bei stärkerer Vergrößerung deutlich erkennbar sind. BAUER (448); HEYN u. BAUER (60). Ueberhitzen (Aenderung der phys. Eigenschaften allein) verdirbt die Legierung mit 5% Sn und 15 Sb. CZOCHRALSKI (378).

ζ) *Chemisches Verhalten.* — Wärmewrkg. mit chem. Veränderung (Verbrennen) entzieht der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb vor allem Sb. Dadurch wird ihre Gleitfähigkeit vermindert und die Sprödigkeit erhöht. CZOCHRALSKI (381). — Sn scheint die Haltbarkeit des Pb-Sb an feuchter Luft zu begünstigen. R. MEYER u. S. SCHUSTER (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 121). Doch ist die Höhe des Sn-Gehalts nicht maßgebend. S. ZINBERG (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 437). — Die Legierungen lösen sich leicht, wenn man 1 g mit 60 ccm HCl und 2 ccm konz. HNO_3 kocht, mit kleiner Flamme weiter erwärmt und $KClO_3$ in kleinen Anteilen einträgt. L. E. ECKELMANN (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 794). — Essigsäure wirkt auf Pb-Sn-Legierungen mit 4% Sb nicht wesentlich anders wie auf reine [S. 759/60]. WEBER.

η) *Anwendung.* — Die meisten techn. Legierungen gehören dem Sb-Felde des Diagramms an und liegen nahe Punkt R [S. 767]. CAMPBELL. — Ausgedehnt als plastische *Lagermetalle* benutzt. Hierfür kommen die Legierungen mit weniger als 25% Sb in Betracht. HEYN u. BAUER (231). An Sn nimmt man selten über 45%, häufig unter 20. HAGUE (*Engng.* 89, (1910) 826). Der Gehalt an Sb muß in einer bleireichen Legierung mindestens 13%, in einer zinnreichen mindestens 8% betragen. R. SCHÄFER (*Z. prakt. Maschinenbau* 1913, Nr. 3). Man kann nach dem Sn-Gehalt unterscheiden solche mit geringem (0 bis 22%, neben 5 bis 25 Sb und 58 bis 88 Pb), mit mittlerem (33 bis 55%, neben 8 bis 26 Sb und 35 bis 56 Pb), mit hohem (68 bis 85%, neben 0 bis 17 Sb und 6 bis 24 Pb). BAUER (445). Der Gehalt an Pb macht den Reibungswiderstand klein und verhindert Heißlaufen und Anfressen der Achsen durch die harten Sn-Sb-Kristalle, die für genügende Druckfestigkeit sorgen. — Ein Lagermetall mit 15% Sb und 5 Sn, wozu häufig noch kleine Mengen Cu und andere Metalle treten, wird als Einheitsmetall bezeichnet. Ist für geringe Drucke geeignet. J. CZOCHRALSKI (*Intern. Z. Met.* 12, (1920) 371). Zulässige Abweichungen ± 2 Pb, ± 2 Sn. HALFMANN. Die Pb-Sn-As-Lagermetalle behalten ihre Härte in der Wärme besser bei als andere. H. J. ROAST u. CH. F. PASCOE (*Foundry* 51, (1923) 67). Eine Sorte Babbitt enthält 72 Pb, 21 Sn, 7 Sb, eine andere 70, 10, 20, PATTESON [Cu-haltiges s. unten]; Dandelion 72, 10, 18, H. M. WARING (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 657); Graphit-Metall 68, 15, 17, L. REVILLON (*Omnia; The Horseless Age* 21, (1908) 614), 65, 10, 25, LAKE bei BAUER (555); Hoyles-Metall 42, 46, 12, KAISER (267); Magnolia 80, 10, 10, LAKE, 78.3, 3.9, 17.8, STANLEY bei BAUER (555), 77.8, 5.9, 16.30, W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 298); Turboglyko 65, 20, 15. HALFMANN (*Met. Erz* 17, (1920) 11). — Andere Zusätze werden nicht selten gemacht. Kleine Mengen K, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, Te, Zr, Th oder seltener Erdmetalle sind brauchbar, C. F. BEYER (*Engl. P.* 22199, 16. 11. 1894); 0.5 bis 5% Bi, Cd, Hg, Th einzeln oder gemeinsam. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922). Bis 1% As verfeinert das Korn und hebt das Seigern auf. HAGUE. 0.2% Bi vermindert die Reibung auf die Hälfte. GOODMAN. Glievo-Metall hat 76.69 Pb. 7.86 Sn, 14.02 Sb, 1.52 Fe. KAISER (266). Cu setzt die Seigerung herab (schon bei 2 bis 3%), erhöht die Temp. der beginnenden Er-

starrung (bis 618° bei Pb-reichen Legierungen durch 6 %), während die der beendigten fast unverändert bleibt, und steigert erheblich die Härte, namentlich bei schnellem Abkühlen, das die sonst ebenfalls steigende Sprödigkeit wieder herabsetzt. Im Gefüge erscheinen Cu-reiche Nadeln. HEYN u. BAUER (203, 234); BAUER (450, 558). Das gewöhnlich benutzte Babbitt-Metall hat 50 % Pb, 23 Sn, 24 Sb, 3 Kanonenmetall, P. YANUSHEWSKI (*Bull. Confer. russ. Eisenbahn., Febr.* **1912**; *J. Soc. Mech. Eng.* **34**, 972); anderes 80.5, 11.5, 7.5. 0.5. PATTESON. Außerdem kann P (in Legierung mit Cu, Mn oder Zn) eingeführt werden. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 158562, 26. 6. 1921).

Letternmetalle nach KAISER (297) und M. v. SCHWARZ (*Legierungen*, Stuttgart **1920**, 76):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Pb	93	83	82.5	82.0	75	74	69.5	61.0	60.0	60	58	55.2	55	55
Sn	3	5	4.5	3.2	2	8	9.1	20.2	34.6	15	15	22.1	23	15
Sb	4	12	13.0	14.8	23	18	19.7	18.8	5.4	25	26	22.7	22	30

1. Elektrotype. — 2. Lynotype. — 3. u. 4. Stereotype. — 5. gewöhnliches. — 6. Monotype. — 7. englisches, älteres, noch mit 1.7 Cu. — 8. englisches. — 9. für Noten. — 10. feines. — 11. englische Standard-Type, noch mit 1 Cu. — 12. englisches. — 13. dauerhaftes. — 14. feines französisches. — [7, 8, 12 nach VARRENTRAPP (*Dingl.* **175**, (1865) 37).] — Besonders beständig ist die Legierung aus 72.12 Pb, 3.12 Sn, 24.55 Sb. ZINBERG. [S. a. MEYER u. SCHUSTER.] Für Stereotypien wird eine aus 35 Pb, 60 Sn, 5 Sb benutzt. BERTHIER u. THURSTON bei W. CAMPBELL (*Metall.* **9**, (1912) 422). — *Notendruckplatten* haben 60.0 % Pb. 34.6 Sn, 5.4 Sb, KAISER (302); 7 T. Pb, 7 Sn, 1 S. J. J. WATTS u. S. HARTON (*Engl. P.* 434. 21. 2. 1861). — *Zeugdruckformen* wiesen 37.44 % Pb, 46.81 Sn, 15.75 Sb auf. C. FISCHER (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 192). — Eine Legierung aus 85 % Pb, 5 Sn und 10 Sb gibt einen guten *Ueberzug* auf Fe usw. R. J. SHOEMAKER (*Am. P.* 1330399, erteilt 10. 2. 1920; *Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 857).

b) *Schwefelhaltige Verbindungen. Tripelsulfide.* Bzw. *Bleisulfantimonitstannate.* b[1]) $Sb_2S_3,2SnS_2,5PbS$. *Bzw.* $Pb_3(SbS_3)_2,2PbSnS_3$. — *Franckeit.* — Formel nach WINKLER; unter Berücksichtigung des Fe-Gehalts $3SnPbS_2,Pb_2Fe(SbS_4)_2$. G. F. PRIOR (*Miner. Mag.* **14**, (1905) 21; *Z. Kryst.* **42**, (1906) 310). — In Bolivia *Ilicteria.* J. JACKOWSKI bei F. CHLAPOWSKI (*Jahrb. Ver. Freunde Wiss., Posen*, **18**, (1891) Heft 2). — Schwärzlichgraue bis schwarze, stellenweise bunt angelaufene metallglänzende undurchsichtige radialstrahlige oder blättrige Kügelchen, die teils lose zusammen hängen, teils zu Nieren oder derben M.M. verwachsen sind. $D.^{21}$ 5.55. Härte etwa 2.75. Aehnelt morphologisch und phys. dem Plumbostannit [$Pb_2Fe_2Sb_2Sn_2S_{11}$]. A. W. STELZNER (*N. Jahrb. Miner.* **1893**, II, 118, 122). L. in w. HNO_3 unter Hinterlassung von Sb_2O_2, SnO_2 (und GeO_2); zum geringsten Teil l. in HCl; ll. schnell in Königswasser unter S-Abscheidung. CL. WINKLER bei STELZNER (120).

			WINKLER. I.	WINKLER. II.	PRIOR.
2Sb	239.20	12.64	10.51	11.55	11.56
2Sn	237.60	12.55	12.34	13.56	17.05
5Pb	1032.00	54.53	50.57	55.55	46.23
12S	383.76	20.28	21.04	19.34	21.12
$Sb_2Sn_2Pb_5S_{12}$	1892.56	100.00	98.87	100.00	100.19

Aus der Veta del Cuandro vom Ganggebiet Animas bei Chocaya. Prov. Chichas, Dept. Potosi (Bolivia). Die Summe unter I. (dem unreinen Mineral) mit 1.22 % Zn, 2.48 Fe, 0.71 Gangart. Zu ihr kommen noch 0.1 % Ge und ein Bruchteil Proc. Ag. II. nach Abzug des Zn als ZnS, des Fe als FeS_2 und der Gangart. WINKLER. — Gef. in demselben Stück 0.857 % Ag, in Kügelchen und Bröckchen von der Grube San Juan 1.01 und 1.037 %. KOLLBECK bei STELZNER (122). — Aus Poopó (Bolivia), D. 5.88. Summe mit 0.57 Zn, 2.69 Fe, 0.97 Ag. PRIOR.

b[2]) $Sb_2S_3.6SnS_2.6PbS$. *Bzw.* $Pb_3(SbS_3)_2,3PbSn_2S_5$. — Nach PRIOR $3SnPbS_2.SnFe(SbS_4)_2$. — *Kylindrit.* — Von Mina Santa Cruz zu Poopó (Bolivia). — Schwärzlich bleigraue (Strich schwarz) stark metallglänzende Walzen, die beim Zerdrücken in die einzelnen übereinander gerollten Schalen zerfallen, beim Pulvern blättrig bleiben; selten haarförmige, wahrscheinlich rhombische Kriställchen. Färbt auf Papier schwarz ab. Mild bis wenig spröde. D. 5.42. Härte 2.5 bis 3. Schm.

leicht. — Säuren greifen k. kaum an, h. HCl und HNO_3 allmählich. A. FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* **1893**, II, 125).

			FRENZEL.,	PRIOR.
2Sb	239.20	8.36	8.73	12.31
6Sn	712.80	24.90	26.37	25.65
6Pb	1238.40	43.28	35.41	35.24
21S	671.58	23.46	24.50	23.83
$Pb_6Sb_2Sn_6S_{21}$	2861.98	100.00	98.63	100.34

Von der Grube Santa Cruz aus Poopó (Bolivia). Summe mit 3.00 % Fe und 0.62 Ag, die ohne Zweifel Pb vertreten. Ge fand CL. WINKLER nicht. FRENZEL. — D. 5.46. Summe mit 2.81 Fe, 0.50 Ag. PRIOR.

c) *Phosphorhaltige Legierungen.* — S. a. unter a, η) [S. 772]. — Schm. von 56.5 % Pb, 41.5 Sn, 2 Sb, 0.02 P gibt ein Weichlot. J. T. DWYER (*Am. P.* 1059982, 2. 1. 1913).

d) *Alkali- und Erdalkalimetall enthaltende Legierungen.* — S. a. unter a, η) [S. 771]. — Als weiches Lagermetall verwendbare Legierung entsteht durch Zufügen von NaOH zu geschm. Sn + Sb, Mischen mit Pb und Zugabe einer weitern Menge NaOH. W. L. RICE für P. S. BRAUCHER (*Am. P.* 1269000, 27. 6. 1916; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 590).

e) *Aluminiumhaltige Legierungen.* — Man mischt geschm. unter fortwährendem Rühren 0.5 T. Al mit Hartblei (1.00 Sb); 1.00 Sn und Weichblei (zusammen 97.50 Pb). Für rostschützende Ueberzüge auf Fe und Stahl. A.-G. DER DILLINGER HÜTTENWERKE (*D. R.-P.* 315074, 20. 10. 1918). Eine Legierung aus 10 % Pb, 40 Sn, 10 Sb, 40 Al ist als Anode bei der Reinigung von angelaufenem Ag in $(Na_2,Ca)CO_3$-Lsg. geeignet. E. L. COUCH (*Am. P.* 1083992, erteilt 13. 1. 1914). Leichtes Lagermetall besteht aus 40 bis 90 % Al, 5 bis 50 Sn, 0 bis 20 Pb und 5 bis 30 % eines Metalls (Sb oder Ni), das mit der Grundmasse aus den erstern Bestandteilen keine feste Lsg. bildet, sondern sich in härtern Kristallkörnern in Verb. mit Al ausscheidet. Hat niedrige D. und hohe spez. Wärme; leitet die Wärme gut. ALLGEMEINE ELEKTRIZITÄTS-GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 257868, 24. 3. 1911).

f) *Arsenhaltiges Bleizinnantimon.* — S. a. unter a, η) [S. 771]. — Eine Legierung aus 52 Pb, 33 Sn, 14 Sb, 1 As und fast ebenso zusammengesetztes „Schlackenzinnblei" fallen bei der Zugutemachung von Freiberger Werkblei. — Schm. man die Legierung 70 % Sn, 25 Sb, 5 As mit 10 bis 20 Pb zusammen, so ändert sich ihr Mikrogefüge nur durch Zunahme der Grundmasse, während der sphärische Charakter der Kristalle erhalten bleibt. Auch beim Schm. mit dem Pb-Sb-Eutektikum in gleichen Mengen werden ähnliche Kristalle erhalten; beim Schm. mit dem Pb-Sn-Eutektikum gebogene von großem Radius. J. E. STEAD u. L. J. SPENCER (*Engng.* **1919**, No. 2811, 663; *Z. Met.* **12**, (1920) 139).

K. *Tellur mit Blei und Zinn.* — S. unter J, a, η) [S. 771].

L. *Wismut mit Blei und Zinn.* a) *Die ternären Legierungen.* a¹) *Allgemeines und Vergleichendes.* α) *Herstellung.* — 1. Zusammenpressen der Pulver wie bei Wood-Metall [S. 784] zur Herstellung des Rose'schen, SPRING; mit bis 12000 Atm. So wurden die Legierungen von d'Arcet und Rose erzeugt. C. DREWITZ (*Ueber einige physik. Eigenschaften von Legier., Dissert., Rostock* **1902**, 33). — 2. Gewöhnlich durch Zusammenschm. [Alte Tatsache.] Man schm. Sn, bis sich auf der Oberfläche ein Häutchen bildet, rührt Pb mit einem Holzstab ein, nimmt vom Feuer, wirft Bi ein, streicht ab und gießt in Formen aus Gußeisen oder Fe-Blech. STEGEMANN (*Metalltechn.* **46**, (1920) 69). Schm. unter H, C. L. WEBER (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 146); unter Kolophonium; gutes Durchmischen und wiederholtes Umschmelzen. D. MAZZOTTO (*Atti di Torino* **17**, (1881/2) 117).

β) *Konstitution.* — Das Erstarrungsdiagramm liefert 6 Zustandsräume, in denen 3 feste Phasen mit einander im Gleichgew. sind, und 6 Ueber-

gangssysteme. Die drei Metalle können sich primär ausscheiden; Pb meist in dunkeln Dendriten aus aneinander gereihten Knoten. In dem bei 96° schm. ternären Eutektikum (das auch von einem binären begleitet sein kann) erscheint Pb in rundlichen schwarzen Punkten, Sn als heller zurücktretender Bestandteil, Bi in hellen im Relief stehenden Aederchen. P. GOERENS (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 618). Die Metalle sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Sie bilden weder Verbb. noch feste Lsgg. noch isomorphe Gemenge. Das bei 96° schm. Eutektikum hat 32 % Pb, 15.5 Sn und 52.5 Bi. [Auch M. WAEHLERT (*Met.* **1920**, 231).] U. Mk. zeigt die Legierung mit 5.5 Pb, 21 Sn, 74.5 Bi große Tafeln von Bi, darunter ein Gemisch von Bi- und Sn-Bruchstücken und als Verkittung ein eutektisches Gemisch der drei Metalle. G. CHARPY (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1569, 1645; *Contrib. à l'étude des alliages*, Paris **1901**, 218). Die Erstarrungspunktkurve und die Analyse der bei der Kristallisation verbleibenden Mutterlaugen ergeben, daß das System besteht aus reinen Sn-Kristallen, sowie aus festen Lsgg. von bis etwa 4% Pb in Bi und bis etwa 5% Bi in Pb. Das Sn krist. vielleicht zunächst in einer unbeständigen Form von der erhöhten D. 8. weil die erstarrten Schmelzen nach D'Arcet und Rose Temp.-Anstieg und Vol.-Vergrößerung zeigen, die nach Erhitzen der festen Legierungen nicht auftreten, aber nach dem Schm. wieder erscheinen. E. S. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* **6**, (1902) 519). Dies wird durch die Werte der EMK. von Sn-Bi gegen Sn in $SnCl_2$-Lsg. und von Pb-Bi gegen Pb in konz. $PbCl_2$-Lsg. [s. S. 720] bestätigt. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* **7**, (1903) 15). Die eutektische Legierung ist nach $PbSnBi_2$ zusammengesetzt und schm. bei 96° (Rose's Metall). J. WÜRSCHMIDT (*Z. Phys.* **5**, (1921) 52). Sie wird aus den binären Eutektika von Bi mit 44.42 % Pb und mit 53.9 % Sn erhalten. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 465). Das Eutektikum aus 1 T. Pb, 1 Sn, 2 Bi schm. bei etwa 93.5° (Unterkühlungstemp. 91°). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 96). — Die Erstarrungskurve von d'A r c e t's M e t a l l (31.2 % Pb, 18.8 Sn, 50 Bi) hat bei 100° einen scharfen Knick, bei dem die Ausscheidung von Sn beginnt, wie es die Schmelzbarkeitsfläche nach CHARPY erfordert, und einen Haltepunkt bei 97° (theor. 96°), bei dem die Legierung fest wird, ohne ein zweites Metall auszusondern. Darauf folgt stark verzögerte Abkühlung. Die Kurve für R o s e's M e t a l l (25 % Pb, 25 Sn, 50 Bi) hat bei 120° (theor. 125°) einen Knick und ändert weiter abwärts deutlich die Richtung gegen den obern Zweig, ein Zeichen des beginnenden Ausfallens von Sn und der daraus folgenden Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit (Freiwerden der latenten Schmelzwärme des Sn). Bei 95° ist der Erstarrungspunkt durch kurzen Stillstand des Thermometers und darauf folgende sehr langsame Abkühlung gekennzeichnet. Die gleichzeitige Ausscheidung von Sn und Bi, die nach der Theorie bei 98° einsetzen sollte, ist nicht bemerkbar, vielleicht weil Verzögerung eintritt und diese die Erscheinung verwischt. DREWITZ (22, 21). Unterhalb des Schmp. tritt nach steilem Abfall der Kurve ein Haltepunkt bei 56° (D'Arcet) bzw. 59° (Rose) auf, der einen Modifikationswechsel mit starker Erwärmung und Vol.-Ausdehnung anzeigt. DREWITZ (24). Die Legierung nach $PbSnBi_3$ kühlt sich vom Schmp. (96°) ab regelmäßig ab bis 57°. Hier bleibt die Temp. stehen oder steigt unter beträchtlicher Ausdehnung. PERSON (*Compt. rend.* **25**, (1847) 444). Beim Abkühlen der Schmelzen von D'Arcet- und Rose-Metall fällt die Temp. schnell bis zum Beginn des Erstarrens, hält sich bei diesem Punkte und steigt um den Bruchteil eines Grades; dann fällt sie sehr schnell, steigt bei der Temp., bei der die Legierungen die größte D. haben (50° und 55°) um etwa 7° und fällt schließlich regelmäßig ab. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] **39**, (1875) 594 [1]). Rose's Metall $Pb_3Sn_4Bi_4$ (27.5 Pb, 23.6 Sn, 48.9 Bi) ergibt Erstarrungspunkte bei 112° und 97° und von

46° an eine Umwandlung. Letztere setzt bei unmittelbarer Beobachtung mit dem Metallmikroskop bei langsamem Abkühlen auf Glas gegossener Flächen im geheizten Ofen bei 45° ein, worauf die Temp. langsam auf 46° steigt und dabei stehen bleibt. Rückumwandlung findet vielleicht zwischen 62° und 92° statt. F. HAUSER (*Z. Phys.* 5, (1921) 220). Kristallographische Umwandlungen treten wohl bei allen Legierungen (Pb_3Sn_4Bi scheinbare Ausnahme) auf. Vor ihnen scheiden sich, außer beim Eutektikum, Kristalle ab. Mikrophotographisch ergibt sich, daß die Umwandlungstemp. wenig von dem Gehalt an Sn abhängig ist, stark von dem an Pb. Sie beträgt für Sn_4Bi_4 mit 1 At. Pb 71°, 2 Pb (Eutektikum) 54°, 3 Pb 46°, 5.7 und 9 Pb etwa 40°; für Pb_8SnBi_4 40°; $Pb_2Sn_7Bi_4$ 41°; $Pb_3Sn_9Bi_4$ 45°. Der Umwandlungspunkt des Bi (75°) wird vor allem durch Pb, weniger durch Sn herabgesetzt. K. BUX (*Z. Phys.* 14, (1923) 316). Beim Rose-Metall ist in niedriger Temp. (unter 50° bis 60°) eine weniger dichte α-Modifikation, bei höherer eine dichtere β-Modifikation beständig. Bei schnellem Erhitzen bzw. Abkühlen bleiben α bzw. β ungeändert. Allmählich wandeln sie sich aber in β bzw. α um. Durch diese Annahme erklären sich die Erscheinungen der Ausdehnung und Zusammenziehung [s. unter γ^2), S. 777]. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 3, (1878) 237).

γ) *Eigenschaften.* γ^1) *Mechanische.* — Die Legierung aus 3 T. Pb, 2 Sn, 10 Bi (Zusammenschm. von 3 T. der Legierung aus 1 T. Pb und 2 Bi mit 2 T. der Legierung aus 1 Sn und 2 Bi) ist graulich weiß, schneidbar, schm. bei 92°, krist. leicht mit matter rauher Oberfläche und zeigt u. Mk. rechtwinklige Dendriten (500 bis 800 μ), die die 3 Metalle in Verb. [?] enthalten, spiegelnde Nadeln und Blättchen in untergeordneter Menge sowie eine die Kristalle verkittende Zwischensubstanz. Die sechsstrahligen Sterne des Pb-Bi [S. 721] treten nicht auf. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 64). Der Bruch von D'Arcet-Metall zeigt bei 100facher Vergrößerung in dunkelgrauer M. (Eutektikum) weniger gut reflektierende helle Kristalle, der hellere von Rose-Metall mehr dieser Kristalle, die aber weniger silberweiß sind. DREWITZ (24). Bei den durch Pressen erzeugten Legierungen fehlen die Kristalle. DREWITZ (40). — $D._4^{18}$ von Rose-Metall 8.906, KOPP (*Ann.* 93, (1855) 129), sicher falsch; im Mittel z. T. ziemlich abweichender Bestt. von d'Arcet-Metall 9.768 (ber. 9.576), Rose-Metall 9,452 (ber. 9.295). DREWITZ (18). Das durch Pressen erzeugte d'Arcet-Metall hat $D.^{17}$ 8.862, Rose-Metall $D.^{18.9}$ 8.460. DREWITZ (38). D_4 von D'Arcet-Metall (nach $Pb_8Sn_{10}Bi_{15}$ mit 27.553 % Pb, 21.210 Sn, 49.247 Bi) 9.6401, Rose (nach $Pb_4Sn_6Bi_7$ mit 27.545 Pb, 23.553 Sn, 48.902 Bi) 9.5125. SPRING (I, 568). Einfluß der Temp.-Erhöhung s. S. 777. — Die Legierung mit 32 % Pb, 16 Sn, 52 Bi (Schmp. 96°) hat in Stabform $D._4^{20}$ 9.7924 (9.7844), zu 1 mm starkem Draht gepreßt 9.7786 (9.7711) (Pressung der ersten Probe bei 4500, der zweiten bei 5500 Atm.), nach 1stündigem Erhitzen auf 85° 9.8258 (9.8223). In Stabform spröde; gepreßte Drähte biegsam wie Peitschenschnur, leicht zu tordieren und zu einem Knoten zu schlingen, auch nach Abkühlung auf —63°. Hämmern macht härter und spröder. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 275, 279). Erklärung der Unterschiede der D.D. bei W. SPRING (*J. Chim. Phys.* 1, (1903) 593; *Bull. Acad. Belg.* 1903, 1066; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 23, (1904) 1); J. JOHNSTON u. L. H. ADAMS (*J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 563; *Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 362). — Härte (Mohs) von erschmolzenem (durch Pressen erzeugtem) d'Arcet-Metall 2 bis 3 (3), von Rose-Metall 2 bis 3 (3 bis 4). Bruchgrenze des ersten 3.5 (6.1) kg/qmm, des letzten 3.7 (7.9). DREWITZ (42). — El. Leitfähigkeit von Rose-Metall 3.2 (Ag = 100). G. WIEDEMANN (*Pogg.* 89, (1853) 498). Durch das Magnetfeld unwesentlich erniedrigt. J. FAÉ (*Lum. él.* 25, (1887) 630).

γ[2]) *Thermisches.* — Wärmeleitfähigkeit von Rose-Metall 4.0; Verhältnis zur el. 1.25. WIEDEMANN. — Spez. Wärme bei 1 At. Pb : 2 Sn : 1 Bi 0.04476, 1 : 2 : 2 0.06082, V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129; *Pogg.* **53**, (1841) 88); von d'Arcet-Metall bei 50° 0.037 (ber. 0.036), bei 94° 0.069. PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 295; *Pogg.* **73**, (1847) 472). Die spez. Wärme ändert sich wie die Ausdehnung durch die Wärme (aber nicht proportional). Sie beträgt für D'Arcet-Metall bei 29° 0.0621 (Vol. 1.01485 gegen 1.00000 bei 0°), 41.5° 0.0528 (1.01600), 56.5° 0.0650 (1.02493), 101.3° 0.0901 (1.09980); für Rose-Metall bei 29° 0.0474 (1.00682), 38.5° 0.0562 (1.01295), 68.2° 0.0545 (1.00700), 100° 0.0881 (1.04500), SPRING (I, 589, 598); für d'Arcet [$Pb_2Sn_2Bi_3$ mit 32.35 % Pb, 18,44 Sn, 49.21 Bi] (Rose [$PbSn_2Bi_2$ mit 24.00 Pb, 27.34 Sn, 48.66 Bi]) fest 0.0372 (0.0375), fl. 0.0399 (0.0422); Wärmeinhalt beim Erhitzen 8.778 (9.092), beim Abkühlen 8.849 (9.350), im Mittel 8.813 (9.222); mol. Umwandlungswärme 3.047 (2.374); Schmelzwärme 5.766 (6.848), ber. für $Pb_2Sn_2Bi_3$ 10.585 (für $PbSn_2Bi_2$ 11,336). D. MAZZOTTO (*Atti di Torino* **17**, (1881/82) 132).

Schmpp. in zunehmender Höhe:

t°	Zus. der Legierung			Bezeichnung und Quelle
	Pb	Sn	Bi	
65	3	5	8	Melotte-Leg. PARREIDT (*Handb. Zahnersatzk.* **1918***).
gegen 70	4	2	8	*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **30**, (1860) 272.
91	3	2	5	WILDA (*Die Baustoffe des Maschinenbaus*, **1917**).*)
91.6	2	3	5	Lichtenberg-Leg.
92 bis 93	21	36	21	v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 436).
93	31.25	18.75	50.0	Newton-Leg. KAISER (301).
93.75	1	1	2	Rose-Metall.*) †)
94	1	1	4	POUILLET (*Lehrb. Phys.* **1843**, I).
	27.5	45	27.5	Lot. K. HEINE (*Chem.-Ztg.* **30**, (1906) 1139).
94.5	5	3	8	D'Arcet-Metall.†) N. D'ARCET (*J. Phys.* **9**, 217).*)
95	42	24	21	REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 137).
96**)	21	12	63	PERSON (*Compt. rend.* **25**, (1847) 444).
	2	1	3.3	Wismutlot. WILDA.
	33	15	52	Stereotyp-Metall. WILDA.
99	31	43	18	DÖBEREINER (*Schw.* **1824**).
<100	26.5	15.8	57.7	LÖBELL (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 511).***)
100	16.7	41.7	41.6	Newton-Metall. (*Gieß.-Ztg.*; *Chem.-Ztg.* **30**, (1906) II, 147).
	5	3	8	J. M. BELIN (*Franz. P.* 414592, 22. 6. 1909).
	35	15	50	Stereotyp-Metall. WILDA.
101	1.3	1	2.7	Wismutlot. WILDA.
111	40	20	40	Lot. HEINE.
120	42	16	42	Lot. STEGMANN.
128	44.5	44.4	11.1	HEINE.
130	12	14	12	DULLO (*D. Ill. Gewerbeztg.* **1865**, Nr. 21).
140	145	145	100	„ „
	1	1	1	HEINE.
150	40.8	44.4	14.8	HEINE.
	2	2	1	L. BRENNAN (*Engl. P.* 8979, 29. 4. 1899).
	150	150	75	DULLO.
155	42.9	42.9	14.2	Lot. HEINE.
160	44.5	14.4	11.1	Lot. HEINE.
	42.1	47.4	10.5	HEINE.
	44.5	44.5	11	STEGMANN.
	15	15	5	DULLO.
170	17	18	3.5	DULLO.
180	21	19	3	DULLO.

*) Bei WÜRSCHMIDT, meist noch mit anderer Literatur. — **) Zum Schmp. 96° s. a. unter *β*) [S. 774]. — ***) Kristalle aus einer großen Menge Schmelze mit 2 T. Pb, 3 Sn, 5 Bi. — †) WILDA gibt für Rose-Metall 110°, für d'Arcet-Metall 100° an.

Die Erstarrungspunkte der oben angegebenen Legierungen in derselben Reihenfolge sind 112, 129, 135, 150, 163, 165. DULLO. Erstarrungspunkt von d'Arcet-Metall 97°, von Rose-Metall 95° (des durch Pressen erzeugten 94°). DREWITZ (38). Daß die ganze Rose-Legierung (1 T. Pb, 1 Sn, 2 Bi) vollständig bei einer festen Temp. schm., ist höchst unwahrscheinlich. Ein Teil wird bei 93.75° schm. und so das Ganze bei dieser Temp. erweichen. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 467). Schmp. von Rose-Metall 93.7°, ERMAN; wohl des nicht reinen; für reines 90.25°. SPRING (I, 574). Der obere Schmp. von Sn_9Bi (215°) wird durch 1 At. Pb 209° [oder 214°], durch 2 At. 204°, durch 3 At. 187°, durch 4 At. 176° [oder 178°]; der von Sn_8Bi_2 (190°) durch 1 At. Pb 189°, durch 2 At. 185°, durch 3 At. 181°, durch 4 At. 173°; der von Sn_4Bi_4 (151°) durch 1 At. Pb 147°, 2 At. 113°, 3 At. 108°. WÜRSCHMIDT (48).

Die Schmelze mit 52.47% Pb, 17.38 Sn, 49.88 Bi zieht sich beim Erstarren zunächst zusammen und dehnt sich dann in stärkerem Maße aus. F. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 769). Rose-Metall dehnt sich beim Abkühlen erst unter dem Erstarrungspunkt aus. MARX (*Schw.* 58, (1830) 468). Das Vol. nimmt von 0° bis etwa 44° sehr annähernd proportional der Temp. zu, wird dann bis 69° kleiner (zunächst sehr schnell, allmählich immer weniger), wächst nun sehr langsam, dann schneller bis zum Schmp. (94°) und endlich bis 100° etwa in der Art wie zwischen 0° und 44°. Das Vol. beim Schmp. ist gleich dem Maximum bei 44°. Das Vol. bei t° R. läßt sich in Teilen des Vol. bei 0° ausdrücken durch $v = 1 + 0.000218639\,t - 0.000934852\,\sqrt{(t-34.9)\,(78.5-t)}$, worin die imaginären Werte des irrationalen Faktors gleich Null sind. G. A. ERMAN (*Pogg.* **9**, (1827) 566, 574). Rose-Metall dehnt sich von 0 bis 59° von 1 auf 1.0027 aus, zieht sich dann zusammen auf 1 bei 82°, auf 0.9947 bei 95° (vor dem Schmelzen) und dehnt sich beim Schm. wieder aus bis 1.0101 bei 98°. KOPP (*Ann.* **93**, (1855) 129). Das Vol. von d'Arcet-Metall nimmt von 0° (1.0000) bis 35° zu (1.01825), bis 50° ab (1.01261), darauf zu (55° 1.02250, 75° 1.04662, 95° 1.05395), auch nach dem Schm. (100° 1.09514, 110° 1.10327, 120° 1.11465). Das von Rose-Metall nimmt von 0° (1.0000) bis 30° regelmäßig zu (1.00750), bis 40° unregelmäßig (1.01343), darauf ab bis 55° (0.99368), bei welcher Temp. die Legierung also die höchste D. hat, dann wieder ständig zu (zwischen 60° und 65° 1.0000, bei 90° 1.01265), aber so, daß das Vol. kleiner ist als es bei normaler Ausdehnung sein müßte, nach dem Schm. schnell zu (bei 100° 1.0450, 110° 1.05237, 120° 1.05849). SPRING (I, 597, 571). Die auf 100° erhitzte Schmelze zieht sich bis gegen 95° bis 90° regelmäßig zusammen, beim Erstarren stark (Dauer 3 bis 4 Stdn.), mit sinkender Temp. weiter bis 60° oder 70°. Darauf folgt eine langsame Ausdehnung, die selbst in 24 bis 36 Stdn. nicht immer beendet ist, und danach wieder eine regelmäßige Zusammenziehung. Beim Erhitzen fallen die Tempp. des anormalen Verhaltens nicht mit denen beim Abkühlen zusammen. Bei schnellem Erhitzen auf 88° ist die Ausdehnung viel größer als bei langsamem und auch die darauf folgende Zusammenziehung viel stärker. Letzteres gilt auch für schnelles Abkühlen. Auf diese starke Zusammenziehung folgt dann eine Ausdehnung, die das Vol. auf seinen normalen Wert bei 20° bringt. WIEDEMANN. Der Ausdehnungskoeffizient ist am niedrigsten beim Schmp. des Eutektikums, erreicht dann einen Höchstwert und fällt wieder steil ab. K. GILBERT (*Z. Met.* **14**, (1922) 245). — D. bei 120° von D'Arcet-Metall 9.679 ± 0.0011, Rose-Metall 9.445 ± 0.0038, DREWITZ (31), von letzterm bei 145° 9.34. L. GRUNMACH (*Verh. physik. Ges.* **1**, (1899) 21). — D. (D_1 ber.), Kontraktionskoeffizient $\mu = (D.-D_1) : D.$, spez. el. Widerstand W (W_1 ber.), Koeffizient seiner Aenderung $\lambda = (W_1 - W) : W_1$:

D'Arcet-Metall (Schmp. 94.2°) nach $Pb_8Sn_{10}Bi_{13}$ (29.75 Pb, 21.20 Sn, 49.05 Bi)	t°	226.5	271	318	325	250	350
	D.	9.397	9.345	9.296	9.278		
	D_1	9.373	9.323	9.270	9.263		
	μ	0.00255	0.00235	0.00279	0.00161		
	W	0.7981	0.7730	0.7465	0.7426	0.7848	0.7285
	W_1	0.6799	0.6618	0.6431	0.6398	0.6704	0.6292
	λ	—0.174	—0.168	—0.161	—0.161		
Rose-Metall (Schmp. 94.3°) nach $Pb_4Sn_6Bi_7$ (27.59 Pb, 23.55 Sn, 48.90 Bi)	D.	9.248	9.192	9.134	9.130		
	D_1	9.270	9.221	9.170	9.162		
	μ	—0.00237	—0.00315	—0.00394	—0.00350		
	W	0.7805	0.7549	0.9279	0.7234	0.7669	0.7095
	W_1	0.6640	0.6463	0.6282	0.6250	0.6548	0.6151

Temp.-Koeffizient des Widerstands k (k_1 ber.) zwischen 250° und 350° für d'Arcet-[Rose-]Metall —0.000717 (—0.000614) [—0.000748 (—0.000606)], $k : k_1 = 1.167$ [1.234]; $\lambda : \mu = -68.2$, —71.5, —57.7, —100 [73.8, 53.3, 40.1, 44.8]. C. CATTANEO (*Atti di Torino* **27**, (1891/2) 695, 698, 700). [S. a. die Werte von W und k auf S. 697 des Originals.] Der spez. el. Widerstand des geschm. Rose-Metalls (27.55 % Pb, 23.55 Sn, 48.90 Bi) sinkt beim Abkühlen zunächst sehr wenig (Temp.-Koeffizient 0.0007), beim Erstarren plötzlich stark (20 % von dem Widerstand beim Schmp., viel weniger als bei den reinen Metallen, dann wieder allmählich mit einem sehr kleinen zweiten Sprung gegen 30°. Beim Erwärmen zeigt sich der zweite Sprung nicht; der erste bei höherer Temp. (also bei höherm Schmp.) als beim Abkühlen. Die Aenderungen des Widerstands sind keine bloße Folge der des Vol. Das Leitvermögen der festen Legierung ändert sich beim Stehen in gewöhnlicher Temp. bis zu 3 %. C. L. WEBER (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 148). Im einzelnen nach WEBER (147):

beim Abkühlen

t°	129.8	109.8	97.2	95.2	93.5	93.0	78.2	50.2	31.1	28.0	22.7	0
W	0.981	0.966	0.958	0.955	0.937	0.923	0.769	0.747	0.725	0.723	0.713	0.685

beim Erwärmen

t°	10.0	20.0	35.9	48.4	69.2	85.7	93.5
W	0.698	0.712	0.732	0.749	0.772	0.804	0.828

Der Widerstand des Rose-Metalls sinkt beim Erstarren auf die Hälfte, dann weiter in drei Stufen. H. RAINY u. R. D. CLACKSON (*Proc. Edinb. Soc.* **13**, (1885/6) 686; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 721). — Zentrifugieren der Schmelzen zerlegt die Legierungen in zwei von verschiedener Zus. J. JOLY u. J. H. J. POOLE (*Phil. Mag.* [6] **39**, (1920) 376).

γ^8) *Chemisches Verhalten.* — D'Arcet- und Rose-Metall oxydieren sich bei langsamem Erkalten der zwischen zwei Spiegelglasplatten gegossenen Schmelze schnell oberflächlich. CL. SCHAEFER (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 1126). — $Na_2S_2O_8$-Lsg. liefert beim Erwärmen mit Rose's Metall schwarze Flocken von PbS und Bi_2S_3. Beim darauf folgenden Kochen mit NaOH entsteht ein gelbes Sulfid. F. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, (1905) 219).

δ) *Verwendung.* — Zu *Abgüssen* dienen Legierungen (Abklatschmetalle) mit Pb : Sn : Bi = 59.1 : 13.6 : 27.3, 33.3 : 33.3 : 33.3 [R. CLAYTON (*Engl. P.* 4064, 30. 9. 1816)]; für Perrotinedruckformen 31.2 : 18.8 : 50, 30 : 20 : 50 (Schmp. 91.6°), 25 : 25 : 50 (*Polyt. Notizbl.* **3**, (1888) 23), KRUPP (*Legier.*), M. v. SCHWARZ (*Legier.*, Stuttg. **1920**, 97); für Zeugdruckformen und -walzen 31.15 : 57.23 : 10.15, LENSSEN (*J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 98) [ganz ähnlich HOMBERG (*Bull. soc. d'encour.* **1862**, 649; *Dingl.* **167**, (1863) 289)]; 5 : 80 : 15. W. KAISER (*Metall.* **8**, (1911) 296). — Als *Lote* (Wismutlote) werden Legierungen mit 1 bis 4 T. Pb, 1 bis 4 Sn, 1 Bi benutzt [s. a. S. 776]. Als Schnellot dient 1 T. Pb : 2 Sn : 1 Bi (*Polyt. Notizbl.*); 3 : 2 : 5. R. R. MADDISON (*Engl. P.* 2001, 30. 1. 1893). — *Schmelzsicherung* für el. Lampen 1 : 1 : 2. C. W. HARRISON (*Engl. P.* 1412, 20. 5. 1857). — Zur Verhütung von *Dampfkesselexplosionen* früher viel benutzte Legierungen nach KRUPP; v. SCHWARZ (89):

Pb	31.3	40	33.4	38.4	42.8	42.1	44.5	40.8	42.1	47.1	48.4
Sn	18.7	20	33.3	30.8	28.6	36.8	33.3	44.4	47.4	41.1	38.7
Bi	50	40	33.3	30.8	28.6	21.1	22.2	14.8	10.5	11.8	12.9
Schmp.	100	113.3	123.3	130	132.4	143.3	145.4	153.8	160.2	166.5	172
für Atm.	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8

— Die Legierungen sind zur Herst. leitender *Verbindungen* mit Elektroden aus C oder sonstigen Nichtmetallen brauchbar. SIEMENS BROS. & Co. u. E. F. A. OBACH (*Engl. P.* 6565, 28. 3. 1893; 14846, 4. 7. 1896). — Für *Packungen* eignen sich Pb : Sn : Bi = 5 : 3 : 8 (Schmp. 95°), 4 : 3 : 2 (145°), 16 : 17 : 2 (158°). O. TROSSIN (*Engl. P.* 1700, 7. 5. 1875).

a²) *Einzelangaben.* — Vgl. die Angaben unter a¹). — Die folgenden Legierungen sind nach abnehmendem Pb-Gehalt geordnet.

α) *Mit 59% Pb.* — Die Legierung aus 13 T. Pb, 3 Sn, 6 Bi fließt fast so leicht wie Rose-Metall, ist aber bei bedeutender Härte nicht brüchig. v. BIBRA (*Polyt. C.-B.* **1857**, 888).

β) *Mit 42 und 40% Pb.* — Rose-Metall mit 42% Pb s. unter ζ). — Wismutglaskitt enthält 40.0 Pb, 26.5 Sn, 33.5 Bi. KAISER (308). Mit einer Legierung aus 2 T. Pb, 2 Sn, 1 Bi (Schmp. 150°) werden Walzen und Kugeln umgossen, deren Härtung durch zu hohe Temp. nicht geschädigt werden darf. L. BRENNAN (*Engl. P.* 8979, 29. 4. 1899).

γ) *Mit 34% Pb.* — Nach $Pb_3Sn_3Bi_4$ [s. S. 776]. DÖBEREINER.

δ) *Mit etwa 32% Pb.* — Wismutbleibronze hat 32.47% Pb, 17.38 Sn, 49.88 Bi, außerdem 0.13 Fe, 0.12 Cu. KAISER (308). Aus einer Legierung mit 4 T. Pb, 8 Sn, 1 Bi werden Abstreifplatten beim Gießen von Zahnstangen hergestellt. R. JOBSON u. R. J. RANSOME (*Engl. P.* 2055, 25. 8. 1860). Die Legiernng nach $PbSn_2Bi$ hat $D.^{11}$ 9.194, Schmp. 120°. REGNAULT. Die mit 32% Pb s. KAHLBAUM u. STURM auf S. 775, nach $Pb_3Sn_4Bi_4$ bei HAUSER, S. 774.

ε) *d'Arcet-Metall.* — Als solches gehen Legierungen verschiedener Zus. Häufig wird [auch DREWITZ] 31.2% Pb, 18.8 Sn, 50 Bi angegeben; nach $Pb_2Sn_2Bi_3$ (32.35, 18.44, 49.21), MAZZOTTO; nach $Pb_8Sn_{10}Bi_{13}$ (29.75, 21.20, 49.05), CATTANEO; nach $Pb_8S_{10}Bi_{15}$ (27.55, 21.21, 49.24). SPRING. — Die Legierung (5 T. Pb, 3 Sn, 8 Bi; Schmp. 95°) läßt sich durch 6000 bis 8000 Atm. Druck nicht kristallinisch machen. E. JANNETTAZ, NEEL u. CLERMONT (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 53). Andere Eigenschaften im Abschnitt a¹). — S. a. die Legierung nach LENSSEN unter a¹, δ). — Eine aus 5 T. Pb, 3 Sn, 8 Bi eignet sich zum Ueberziehen von Eisen. H. GRISSELL u. TH. REDWOOD (*Engl. P.* 13442, 11. 1. 1851).

ζ) *Rose-Metall.* — Die Zus. wird sehr verschieden angegeben; häufig [auch DREWITZ; KAISER (304)] 25 Pb, 25 Sn, 50 Bi; nach $PbSnBi_2$ [26% Pb], WÜRSCHMIDT; nach $Pb_3Sn_4Bi_4$ (27.5, 23.6, 48.9), HAUSER; nach $Pb_4Sn_6Bi_7$ (27.55 Pb, 23.55 Sn, 48.90 Bi), WEBER, CATTANEO, SPRING; 31.25 Pb, 18.75 Sn, 50.0 Bi, KAISER (302); nach $PbSn_2Bi_2$ (24.00, 27.34, 48.66), MAZZOTTO; mit 42.1 Pb, 15.8 Sn, 42.1 Bi. KAISER (304). — Eigenschaften im Abschnitt a¹). — Etwa denselben Schmp. hat eine Legierung, in der Pb durch Cd ersetzt ist. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 436).

η) *Mit 24 und 22% Pb.* — Die Legierung nach $PbSn_2Bi_2$ hat $D.^{20}$ 9.253, Schmp. 95°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 137), 145°. PERSON (*Compt. rend.* **23**, (1846) 162). — Ueber die nach $PbSnBi_3$ s. S. 774.

ϑ) *Mit 20 und 18% Pb.* — Als Abklatschmetall dient die von BEHRENS [S. 775] angegebene Legierung. — S. a. die nach LICHTENBERG und nach v. HAUER [S. 776].

b) *Kaliumhaltiges Bleizinnwismut.* — K erhöht den Schmp. von Pb-Sn-Bi. H. DAVY.

c) *Aluminium mit Pb-Sn-Bi.* — Man setzt Sn zu geschm. Pb, streicht Verunreinigungen nach Zugabe von Talg ab und trägt Bi und Al ein. Zum Dachdecken, zur Herst. von Fässern und für ähnliche Zwecke brauchbar. D. J. MILLARD (*Engl. P.* 2935, 7. 11. 1870). Mit den Legierungen werden Thermoelemente gelötet. W. J. CRAWFORD u. T. B. TURLEY (*Engl. P.* 18904, 23. 10. 1900). — Zum Löten eignet sich eine Legierung aus 4 T. Pb, 8 Sn, 4 Bi, 1 Al; für allgemeinen Gebrauch eine aus 9 Pb, 2 Sn, 4 Bi,

100 Al. Glänzend silberweiß, leicht bearbeitbar und alkalibeständig ist eine aus 5 bis 15 Pb, 0 bis 4 Sn, 3 bis 8 Bi, 100 Al. A. B. CLARKE u. H. H. GREGG (*Engl. P.* 132984, 21. 3. 1919).

d) *Antimon mit Pb-Sn-Bi.* — *Queen's Metal* enthält 9 T. Pb, 1 Sn, 1 Bi, 1 Sb. BOLLEY (*Dingl.* 129, (1853) 438). — Zapfenlager bestehen aus 320 Pb, 24 Sn, 1 Bi, 64 Sb oder aus 200 bis 400 Pb, 15 bis 30 Sn, $^5/_8$ bis $1^1/_4$ Bi, 40 bis 80 Sb. S. SINGLEY (*Am. P.* 429249, erteilt 3. 6. 1890). — Abklatschmetall hat 33.5 Pb, 48 Sn, 9 Bi, 10.5 Sb. R. CLAYTON (*Engl. P.* 4064, 30. 9. 1816); auch bei KAISER (263, 296). [Wohl falsch bei BOLLEY.] — Viele techn. benutzten Legierungen enthalten außerdem etwas Cu. [S. die Zusammenstellung bei HEYN u. BAUER (228).]

M. *Zink mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinnzink allein.* α) *Herstellung.* — 1. Man trägt in geschm. Zn nacheinander Sn und Pb ein, J. N. SLATER (*Chem. Gaz.* 1858, 296; *Dingl.* 149, (1858) 446); unter jedesmaligem Rühren mit grünem Holz. Das Zn wird bei möglichst niedriger Temp. geschm. W. SHARMAN (*Engl. P.* 2621, 13. 10. 1857). Etwas Verlust durch Oxydation tritt selbst in Leuchtgas-Atm. ein. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 45, (1888/89) 479 [I]). Dieser und der durch Verflüchtigung beträgt bei 750° etwa 4% der Schmelze, woran Pb zu $^1/_3$, Zn zu $^2/_3$ beteiligt ist. Ueber 750° steigt er, hauptsächlich infolge der verstärkten Verflüchtigung von Zn, auf 10 bis 12%. Die Verflüchtigung läßt sich durch eine KCN-Decke sehr stark herabdrücken. WRIGHT u. THOMPSON (II, 27). — 2. Eine Pb-Sn-Zn-Legierung (unter Vernachlässigung der in geringer Menge auftretenden Elemente) bleibt in graphitartigen Flittern (1.63%) beim anodischen Behandeln von Zn mit 0.28% Sn und 1.05 Pb, das kalt gegossen ist, in verd. HCl (1:20 Vol.). Gef. 52.16% Pb, 30.07 Sn, 14.85 Zn, 2.10 Fe, 0.30 Cu, Summe 99.48. OSMOND u. WERTH (*Compt. rend.* 104, (1887) 1802).

β) *Das System.* — In den Legierungen ist Pb mit Zn beschränkt, Sn mit Pb einerseits und mit Zn andrerseits unbegrenzt mischbar. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25 [II]). Bleibt die gut durchgerührte Schmelze einige Stunden bei möglichst gleichförmiger Temp. ruhig stehen, so sondert sie sich nicht in zwei Schichten, wenn sie nicht weniger als $^3/_8$ T. Sn enthält. Die durch schnelles Abkühlen erhaltenen Blöcke zeigen dann oben und unten im wesentlichen dieselbe Zus. Schmelzen mit wesentlich weniger Sn scheiden sich in zwei ternäre Legierungen. Die schwerere Schicht mit überwiegendem Pb-Gehalt ist eine gesättigte Lsg. von Zn in zinnhaltigem Pb, die leichtere mit überwiegendem Zn-Gehalt eine gesättigte Lsg. von Pb in zinnhaltigem Zn. Das Sn verteilt sich auf die beiden Legierungen gleichmäßig, wenn sein Gehalt 29.0 bzw. 28.5 bzw. 25.2% in Schmelzen beträgt, in denen das Zn das Pb überwiegt bzw. ihm gleich bzw. geringer ist. Ist er niedriger, so nimmt die leichtere, ist er höher, so nimmt die schwerere Legierung mehr Sn auf. Trägt man die Sn-Gehalte der schwereren Legierungen als Abscissen und seine (positiven oder negativen) Ueberschüsse in den leichtern über die in den schwerern als Ordinaten auf, so erhält man Kurven, die zunächst ansteigen, dann zur Ordinate abfallen und schließlich sie durchschneiden und negativ werden. Die Lage und Größe des Maximums, der Schnittpunkt und die allgemeinen Ausmaße der Kurven ändern sich mit dem Verhältnis Zn:Pb in der Schmelze. Die Scheidung in zwei Schichten wird stark verzögert und zuweilen fast völlig verhindert, wenn durch das Erhitzen Konvektionsströme auftreten. WRIGHT u. THOMPSON (I, 462, 479). Die Löslichkeit von Zn in Pb-Sn nimmt mit wachsendem Sn-Gehalt in ständig stärker werdendem Maße zu, und zwar gegen 650° (ähnlich auch bis 750°) in geringerm Grade als bei 800° (750° bis 850°). Die Löslichkeit von Pb in Zn-Sn wächst bei 650° mit dem Sn-Gehalt zunächst langsam (bis etwa 16% Sn), dann schneller, bei 800° regelmäßig und in stärkerm Grade. So sind bei

% Sn		2	4	8	16	20	24	28	32	36
% Zn im Pb-Sn	bei 650°	1.44	1.65	2.15	4.1	6.1	9.25	13.9	19.8	27.0
	bei 800°	1.80	2.30	3.30	5.9	8.1	11.6	17.1	24.0	
% Pb im Zn-Sn	bei 650°	1.47	1.80	2.46	3.9	5.3	7.5	10.6	15.5	
	bei 800°	2.35	3.15	4.75	7.95	9.55	11.20	12.90		

Wright u. Thompson (I, 464; II, 30). Die Grenze, bis zu der die Schmelze gleichförmig bleibt, liegt bei 565° bis 750° bei rund 35% Sn auf 22.5 Pb und 42.5 Zn, bei 750° bis 850° bei rund 32% Sn auf 24 Pb und 44 Zn. Das Verhältnis Pb : Zn nähert sich der Formel $PbZn_6$. Die kritische Kurve ist im Dreieck-Diagramm durch die Endpunkte von Linien gegeben, die bei wachsender Sn-Menge die Zahlen für den Zn-Gehalt in den leichtern Legierungen mit denen für den Pb-Gehalt in den entsprechenden schwerern [so die Tabelle weiter unten] verbinden. Der Ueberschuß des Sn-Gehalts in der leichtern Legierung über den in der schwerern hat einen positiven Höchstwert, der in der schwereren Legierung bei einem der Verb. Pb_8Sn naheliegenden Verhältnis von Pb : Sn (gef. aus der 81.01% Pb, 14.76 Sn, 4.22 Zn enthaltenden Legierung 84.59 Pb, 15.41 Sn; ber. 84.03, 15.97) erreicht wird, und einen negativen. Beispielsweise ist der

Sn-Ueberschuß	in der leichtern Legierung			gegen die schwerere Legierung		
in %	Pb	Sn	Zn	Pb	Sn	Zn
+2.19	2.61	6.64	90.75	93.79	4.45	1.76
+4.51	5.37	19.27	75.36	81.02	14.76	4.22
+1.21	10.18	27.49	62.33	60.48	26.28	13.24
−2.05	12.55	29.58	57.87	48.64	31.63	19.73
−4.79	14.43	30.24	55.33	39.59	35.03	25.38
−2.80	18.64	32.85	48.51	29.10	35.65	35.25

Ist der Sn-Ueberschuß etwa Null, so zeigt die leichte Legierung mit 11 Pb, 28 Sn, 61 Zn die Neigung zur B. der Verb. $SnZn_4$ (aus 28 Sn und 61 Zn gef. 31.5 und 68.5; ber. 31.2, 68.8). C. R. A. Wright (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1891/2) 381). [Kurze Zusammenfassung auch bei C. R. A. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1017).]

Das System ist eins mit zwei fl. Phasen, die in dem Gebiet der Mischungslücke (im Raumdiagramm schmaler Oberflächenstreifen mit anfangs sanftem, dann ziemlich steilem Abfall) nebeneinander vorkommen. Es wird durch eine Kurve von dem Gebiet der vollkommenen Mischbarkeit getrennt. Der ternäre eutektische Punkt (Schnittpunkt der beiden eutektischen Linien Zn-Pb und Zn-Sn) liegt bei 177°. Eine nur aus ternärem Eutektikum bestehende Legierung konnte nicht dargest. werden; annähernd besteht sie aus 24% Pb, 71 Sn, 5 Zn. Die binären Eutektika krist. unter schwacher, aber unzweifelhafter Wärmeabgabe bei Tempp. von 310° (z. B. 92.50% Pb, 4.75 Sn, 2.75 Zn) bis 179° (z. B. 23.00 Pb, 64.00 Sn, 13.00 Zn; 11.50 Pb, 72.50 Sn, 16.00 Zn; 14.00 Pb, 40.00 Sn, 46.00 Zn). Primäre Kristallisation wurde von 408° (50.00 Pb, 6.25 Sn, 43.75 Zn) bis 200° (40.00 Pb, 54.50 Sn, 5.50 Zn) erhalten. M. Levi-Malvano u. O. Ceccarelli (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911) II, 273). Das Eutektikum ist nach Pb_2Sn_9Zn zusammengesetzt und erstarrt bei 168°. A. u. L. Svanberg (*Sv. Vet. Akad. Handl.* **1830**, 205; *Pogg.* **26**, (1832) 280). Im wesentlichen aus dem Pb-Zn-Eutektikum bestehen die Legierungen mit 12% Pb, 76 Sn, 12 Zn; 76 Pb, 12 Sn, 12 Zn; 45 Pb, 45 Sn, 10 Zn [die besonders als Lagermetalle geeignet sind, Hiorns (*Les alliages mét.* 1900)]. Sie zeigen mkr. das Eutektikum mit eingestreuten länglichen Zn-Kristallen und etwas ternärem Eutektikum. Levi-Malvano u. Ceccarelli (316).

γ) Eigenschaften. — Die Kugeldruck-*Härte* (500 kg) des Zn nimmt von 30.4 nach Levi-Malvano u. Ceccarelli (316) z. B. folgendermaßen ab:

Pb	Sn	Zn	Härte	Pb	Sn	Zn	Härte
2.6	6.7	90.7	27.2	5	79	16	13.8
28.5	7.5	64	18.6	23	64	13	13.6
5.3	24	70.7	18.2	23	45	32	13.3
2.7	24	73.3	17.5	15.5	71.5	13	13.3
9	24.5	66.5	16.6	29	18	53	13.3
5	46.5	48.5	15.9	28.5	56.2	15.3	12.4
4.5	42	53.5	15.9	31.5	54.5	14	11.9
14.5	41.5	44	14.8	5.5	86	8.5	11.7
11.5	52	36.5	14.8	17	73	10	9.7
28.7	31.6	39.7	14.5	37.5	31.5	31	9.7
7.5	68.5	24	14.3	38.7	43.3	18	9.7
14	37.5	48.5	14.3	40	24.5	35.5	8.3
50	6.3	43.7	14.3	60	24.5	15.5	8.3
22.5	31.5	46	14	35	31.5	31.5	8.3
8	74.5	17.5	14	49.5	40	10.5	7.1
16	46	38	14	50	12.5	37.5	6.1
18	62.5	19.5	13.8				

Sehr weich sind z. B. Legierungen mit

Pb	Sn	Zn	Pb	Sn	Zn
92.6	4.7	2.7	66.6	16.7	16.7
84	10	6	66.6	25.7	7.7
78	9.5	12.5	58	22.5	19.5

— Außer dem niedrigsten Erstarrungspunkt treten nach SVANBERG noch folgende beide höhere auf:

Atome			2. u. 3. Erstarrungsp.		Atome			2. u. 3. Erstarrungsp.	
Pb	Sn	Zn			Pb	Sn	Zn		
10	33	1		178	2	12	1		178
6	21	1		175	1	11	3		182
4	18	1	172	178	1	8	1	c 178	183
3	12	1	172		1	6	1	171	204

S. a. RUDBERG (*Pogg.* 71, (1847) 460). — Die Legierungen mit 14 bis 17% Pb, 66 bis 72 Sn und 14 bis 17 Zn haben D. etwa 8, schm. bei 300°, lassen sich gut dehnen und walzen und sind luftbeständig. SLATER.

δ) Verwendung. — Für verschiedene Zwecke: GUETTIER (*Monit. ind.* **1848**, Nr. 1255/58, 1261/68; *Dingl.* **114**, (1849) 196). — Als Lagermetalle. [S. HJORNS unter α).] — Für Gebrauchs- und Luxusgegenstände, SLATER [Zus. s. oben], mit 16 bis 18% Zn, S. FOX u. J. W. SLATER (*Engl. P.* 2240, 24. 8. 1857); aus 10 bis 18 T. Pb, 80 bis 64 Sn, 10 bis 18 Zn. SHARMAN. — Für Zünder ist die Legierung von Zn mit 2% Sn und 1% Pb nicht fest genug. HANSZEL (*Z. Met.* 13, (1921) 214). — Als Lote. Z. B. 35.7 Pb, 39.8 Sn, 24.5 Zn, J. R. KINDER jr. (*Am. P.* 1252010, 31. 5. 1917); 5 Pb, 5 Sn, 1 Zn oder 1 Pb, 1 Sn, 2 Zn für Fe und Al, letztere auch für Pb und Cu-Pb, W. E. DAY (*Am. P.* 1195955, 8. 3. 1916; 1239465, 12. 3. 1917); für Al: 165 Pb, 100 Sn, 9 Zn, G. WEGNER (*Engl. P.* 6038, 29. 3. 1892); 55, 45, 25, F. E. J. LITOT (*Am. P.* 1224941, erteilt 8. 5. 1917); 25, 50, 25, C. F. GRIMM (*Am. P.* 1093403, 18. 4. 1913). Ueberwiegt der Gehalt an Zn und sinkt höchstens auf den an Sn, während der Pb-Gehalt am niedrigsten ist, so hat das Lot die Zugfestigkeit 8.5 kg/qmm und kann ohne Beizen benutzt werden. A. M. AYALA (*D. R.-P.* 365124, 7. 3. 1919; Prior. 10. 9. 1917). — Fe kann mit 5 T. Pb, 26 Sn, 10 Zn überzogen werden. H. GRISSELL u. TH. REDWOOD (*Engl. P.* 13442, 11. 1. 1851). — Dachbedeckungen und Schiffsbekleidungen durch Mischen von geschm. Pb mit der doppelten Menge Sn, Gießen, Eintragen in die dreifache Menge von geschm. Zn, Gießen und Walzen. CHR. POPE (*Engl. P.* 4773, 8. 4. 1823).

b) *Aluminium mit Bleizinnzink.* α) *Allein.* — Schm. der Bestandteile bei Dunkelrotglut, A. W. KING (*Am. P.* 811725, erteilt 6. 2. 1906), unter etwas Harz. F. JACKMAN, J. M. WOODCOCK u. J. LEDGARD (*Engl. P.* 17031, 3. 8. 1905). — *Al-Lote*: Zur Schmelze von 5 bis 6 T. Sn, 4 bis 5 Pb, 6 bis 4 Al wird 1 T. Zn gesetzt, J. C. WEBSTER (*Am. P.* 707470, erteilt 19. 8. 1902); 64 Sn, 30 Zn, 1 Pb, 1 Al, JACKMAN, WOODCOCK u. LEDGARD; 10 T. einer Legierung aus 2 T. Pb und 1 Sn, 5 Zn, 5 bis 8 Al, KING; verschiedene Mengen der Bestandteile, W. R. MITCHELL u. J. B. VIGO (*Franz. P.* 375756, *Engl. P.* 3507, 12. 2. 1907); 10 Sn, 10 Zn, 1 Pb, 1 Al (Schmp. 375° bis 400°), CH. H. FRANTZ (*Am. P.* 1067016,

26. 4. 1913); 7 Sn, 3 Pb, 2 Zn, 1 Al. C. C. WELLS (*Am. P.* 1239854, 23. 6. 1917). — *Lagermetall* mit 4 T. Sn, 3 Pb, etwas mehr als 1 Zn, 1 Al. J. G. KELLY, A. L. PRINGLE u. H. HALL (*Am. P.* 1376339, 7. 5. 1920).

β) Mit Phosphor. — P enthalten einige als Al-Lote dienende Pb-Sn-Zn-Al-Legierungen (meist mit überwiegendem Sn-Gehalt); z. B. S. R. BAILEY u. NAVALTUM LTD. (*Engl. P.* 27835, 3. 12. 1912), J. F. GROSS (*Am. P.* 1145307, 15. 1. 1915).

c) *Antimon mit Bleizinnzink.* — Man schm. Zn (75 T.) und fügt nacheinander Sn (18), Pb (4.5) und geschm. Sb (2.5) zu. J. U. V. DE STRUBING (*Engl. P.* 12876, 3. 12. 1849). Man schm. Pb (25 %), Sn (50), Sb (8) unter Holzkohle und gibt Zn (17) ein. S. M. MEYER u. W. JAMES (*Engl. P.* 182098, 22. 5. 1922). — *Letternmetall* kann neben Pb, Sn, Sb [S. 772] Zn (als Verunreinigung des Pb) enthalten. Es tritt dann bei Temp.-Schwankungen allmählich eine Entmischung ein, Zn-Sb steigt an die Oberfläche und erscheint durch die Einw. der Luft schwarz („schwarze Oxydation" der Lettern). B. KOHLMANN (*Chem. Ztg.* 36, (1892) 1560). — *Lote* haben meist Pb in überwiegender Menge, Sn mehr (bis 60 %) oder weniger als Sb (0.1 bis 14 %), Zn 0.01 bis 0.2 %. K. KÜPPERS (*Franz. P.* 330377, 18. 3. 1903). Die eingangs erwähnte Legierung dient als *Lagermetall*, DE STRUBING, für *Hähne* usw. T. LAMBERT u. H. C. SOPER (*Engl. P.* 2495, 10. 10. 1864). — Außerdem etwas *Kupfer* enthält das Lagerweißmetall (mit mehr als 17% Pb) von C. HASSLER (*D. R.-P.* 297291, 14. 3. 1916) und das Al-Lot (75 bis 95 % Pb) von J. SEGURA (*Am. P.* 1328694, 21. 10. 1919).

d) *Wismut mit Bleizinnzinkantimon.* *α) Allein.* — Die Legierungen verhindern das Rosten und widerstehen sd. NaCl- und Boraxlsgg. O. HOLDEN (*Engl. P.* 3785, 30. 10. 1875). Beim Anlassen von Stahldraht ist eine Schmelze mit 40 % Pb, 21 Sn, 12 Zn, 26 Sb, 1 Bi brauchbar. B. D. WEBSTER u. J. HORSFALL (*Engl. P.* 2486, 6. 11. 1858).

β) Mit Aluminium. — Al-Lot aus 1 T. Pb, 2 Sn, 2 Zn, 1 Bi, 1 Sb, 1 Al bei 333° bis 444°. R. L. WEATHERFORD (*Am. P.* 1194101, 22. 5. 1916).

γ) Mit Chrom. — Al-Lot aus 10 % Pb, 60 Sn, 15 Zn, je 5 Bi, Sb, Cr. CH. R. ERKENS für SIMPLEX AL-SOLDER CO. (*Am. P.* 1033565, 2. 5. 1912).

N. *Cadmium mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinncadmium allein.* *α) Allgemeines.* — Zusammenschm. in Ggw. von etwas NH_4Cl und gutes Umrühren, E. S. SPERRY (*Brass World; Eng. Min. J.* 87, (1909) 1140); etwas über dem Schmp. des Pb im CO_2-Strom. A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 159). — Aus dem Erstarrungsdiagramm [Graphische Darst. im rechtwinkligen Koordinatensystem bei W. HOMMEL (*Z. Met.* 13, (1921) 457)] folgt das Eutektikum bei 145° und 20 % Pb, 58 Sn, 22 Cd. Auch die bei 145° nicht völlig erstarrte Fl. ergibt bei der Analyse 21.04 Pb, 57.02 Sn, 21.90 Cd. STOFFEL (166). Eutektikum bei 50 Pb, 30 Sn, 20 Cd und etwa 144.8° (Unterkühlung 137°), CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100); bei 32 Pb, 50 Sn, 18 Cd und 149°. M. WAEHLERT (*Met.* 1920, 231). Die Legierung mit 50.17 Pb, 29.31 Sn, 20.52 Cd hat die 3 Erstarrungspunkte 218°, 169°, 145°. Nahe beim Eutektikum liegen folgende Legierungen, deren 2. und 3. Erstarrungspunkt zusammenfallen, mit nachstehenden ersten Erstarrungspunkten: 35.25 Pb, 47.7 Sn, 16.95 Cd, 119°; 26.16 Pb, 54.69 Sn, 19.15 Cd, 160°; 18.14 Pb, 60.44 Sn, 21.45 Cd, 150°; 8.55 Pb, 81.49 Sn, 10,00 Cd, 189°. STOFFEL (160). Die meisten Legierungen haben nach der Erstarrung einen Uebergangspunkt bei etwa 115°, der nach der Pb-Seite stetig schwächer, nach der Sn-Cd-Seite kräftiger wird, so daß die Umwandlung nur zwischen Sn und Cd stattfindet. Sie besteht wohl in der B. der Verb. Sn_4Cd. STOFFEL (167).

Mech. Eigenschaften nach BUREAU OF STANDARDS (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 662):

Zus. der Legierung %			D.	Zugfestigkeit kg/qmm	Erstarrungspunkt		
Pb	Sn	Cd			1.	2.	3.
85	5	10	10.67		257	202	141
80	10	10	10.35	42.9	254	185	143
75	15	10	10.26	44.1			

— Die leicht schm. Legierung aus 25% Pb, 50 Sn, 25 Cd ist sehr zähe, hämmer- und walzbar. WOOD (*J. Franklin Inst.* **40**, (1845) 125). — Sn erniedrigt den Schmp. von Pb-Cd. CH. W. HILL (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 170 [I]). Erste und zweite Erstarrungspunkte [s. auch oben] (dritte immer gegen 145°) nach STOFFEL (160):

Pb	Sn	Cd	t°		Pb	Sn	Cd	t°	
66.56	13.63	19.82	243	203	23.47	49.08	27.45	163	153
59.30	12.14	28.56	230	219	20.79	69.26	10.01	165	160
50.17	29.31	20.52	218	169	15.48	78.69	5.87	184	164
41.30	48.49	10.21	209	153	15.5	53.5	31.0	164	147
32.31	37.91	29.77	180	174	7.86	74.83	17.32	177	153
26.26	31.83	41.87	201	179	2.84	26.2	71.0	244	162

Bei 132° schm. 28 Pb : 47 Sn : 25 Cd; bei 136° 34.36 : 57.64 : 8, 26.47 : 59.32 : 14.30, 20.43 : 68.54 : 11.03, v. HAUER (*Dingl.* **177**, (1865) 150), bei 149° 25 : 50 : 25. K. HEINE (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1139). — Beim Umschm. leicht oxydiert. BERATUNGSSTELLE F. ZINNLEG. (*Elektrochem. Z.* **23**, (1916/17) 18; *Chem. Ztg.* **40**, (1916) 677).

β) Verwendung. — Als *Lote* den Pb-Cd-Legierungen unterlegen. HILL (I). Das Lot aus 80 Pb, 10 Sn, 10 Cd, L. J. GUREVICH u. R. W. WOODWARD (*Am. P.* 1301688, 22. 4. 1919), ist besser als das aus 70 Pb, 30 Sn, BERATUNGSSTELLE F. ZINNLEG.; kann vorteilhaft das gewöhnliche ersetzen. S. W. STRATTON (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 652). Ersatzlote für Pb-Sn bei 212° bis 253° 84.4% Pb, 5.0 Sn, 7.6 Cd; bei 237° bis 267° 90.6 Pb, 1.5 Sn, 7.9 Cd; bei 235° bis 368° 87.5 Pb, 5.0 Sn, 7.5 Cd. CH. W. HILL (*Metal Ind.* **16**, (1918) 412). Weichlot aus 37 Pb und 63 Sn schm. nach Zufügen von 8 Cd bei 136°, von 25 Cd bei 132°. P. SPEIER (*Min. Ind.* **16**, (1907) 127). Das aus 25 Pb, 50 Sn, 25 Cd schm. bei 144.5°, SPERRY; ist zum Löten von Al brauchbar. F. HALLA und A. HOFFMANN (*Oest. P. Aufg.* 139, 7. 1. 1911). Man fügt gewöhnlichem Weichlot 3% Cd zu. J. SCOFFERN (*Engl. P.* 345, 28. 1. 1879). — Für *Stereotypen* 35.5 Pb, 52.5 Sn, 12 Cd, SPEIER, häufig mit mehr Pb (z. B. 46.1, 50) und Cd (20, 22.5). — *Klischees* aus 50.0 (46.08) Pb, 36.0 (33.18) Sn, 14.0 (20.73) Cd. W. KAISER (*Metall.* **8**, (1911) 296). S. a. *Pol. C.-B.* **1869**, 696.

b) *Antimon mit Bleizinncadmium.* — Lagermetalle aus Pb, Sn, Sb erhalten einen Zusatz von 0.5 bis 5% Cd. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922).

c) *Wismut mit Bleizinncadmium.* c¹) *Allein.* *α) Arten.* — [Da den Angaben verschiedener Forscher unter demselben Namen häufig Legierungen von abweichenden Zuss. zugrunde liegen, seien diese vorweg genommen.] — *Lipowitz-Metall*: Aus 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, LIPOWITZ; entsprechend 26.7% Pb, 13.3 Sn, 10.0 Cd, 50 Bi, DREWITZ; nach $Pb_6Sn_5Cd_4Bi_{11}$ mit 26.88 Pb, 12.76 Sn, 10.38 Cd, 49.98 Bi, CATTANEO, WEBER, SPRING (I, 567); mit 25 Pb, 14 Sn, 11 Cd, 50 Bi, STEGMANN; nach $Pb_4Sn_4Cd_3Bi_8$ mit 24.97 Pb, 14.24 Sn, 10.13 Cd, 50.66 Bi. MAZZOTTO. — *Wood-Metall*: Aus 4 T. Pb, 2 Sn, 1 bis 2 Cd, 7 bis 8 Bi, WOOD; oder 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi, WOOD, HALLOCK; mit 8 Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, SPRING, STEINMETZ; mit 25.0 Pb, 12.5 Sn, 12.5 Cd, 50 Bi, DREWITZ, KAHLBAUM u. STURM; nach $PbSn_2Cd_2Bi_4$ mit 13.73 Pb, 13,73 Sn, 16.80 Cd, 55.74 Bi, CATTANEO, WEBER, SPRING (I, 567); nach $Pb_2Sn_2CdBi_4$ mit 25.85 Pb, 14.73 Sn, 6.99 Cd, 52.43 Bi, MAZZOTTO; mit 34 Pb, 10 Sn, 6 Cd, 50 Bi. STEGMANN.

β) Herstellung. — 1. Man preßt zur Herst. von Wood-Metall die Feilspäne von 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, W. SPRING (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 525), als grobes Pulver unter 7500 Atm. zusammen, feilt zu Pulver und preßt wieder. W. SPRING (*Ber.* **15**, (1882) 596). Bestätigt von C. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 528). Es ist möglich, daß die Erhitzung beim Feilen kleine Mengen der Legierung, die vorher nicht bestand, erzeugt, und daß diese impfend wie unter (2) wirken. BEHRENS (67). — 2. Wird ein Gemenge feiner Feilspäne von 2 T. Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi mit einem Eisenstab oder Bleistift in ein unten geschlossenes Glasrohr eingedrückt und 18 Stdn. im Wasserbad erhitzt, so ist die M. zusammengesunken. Nach Aufstoßen auf den Tisch und weiterem 2stündigen Erhitzen wird fl. Wood-Metall erhalten. W. HALLOCK (*Phil. Soc. Washington* 1888; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 378; *U. S. Geol. Surv. Bull.* 60; *Chem. N.* **63**, (1891) 17). Kocht man etwas W. über dem Gemenge der groben Feilspäne von 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, so tritt in 30 Min. keine

Veränderung ein. Fügt man aber einige mg der fertigen Legierung zu oder steckt in das Metallgemenge einen Fe-Draht, an dem einige winzige Hg-Tröpfchen haften, so sinkt die M. alsbald zusammen und verflüssigt sich schnell vollständig, wenn Oxydhäutchen durch einen Tropfen HCl entfernt werden. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 66). — 3. Man trägt nacheinander 8 T. Pb, 15 Bi, 4 Sn, 3 Cd in einen vorsichtig erhitzten Tiegel ein. A. LIPOWITZ (*Dingl.* **158**, (1860) 376). — 4. Lipowitz- und Wood-Metall werden wie bei Pb-Sn-Bi [S. 773], MAZZOTTO, durch Schm. unter H erhalten. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] **39**, (1875) 567 [I]); C. L. WEBER (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 146). Man gießt in eine Stahlform. SPRING (I, 567). — 5. Lipowitz-Metall durch Zusammenschm. von 8 T. einer Legierung aus 1 T. Pb und 2 Bi mit 4 T. der aus 1 Sn und 2 Bi sowie 3 T. der aus 1 Cd und 2 Bi. BEHRENS (64). — 6. Zur Herst. der quaternären eutektischen [?] Legierung schm. man die drei eutektischen Legierungen des Bi mit 40.81 % Cd, 53.9 Sn und 44.42 Pb in beliebigem Verhältnis zusammen, läßt bei 100° teilweise erstarren, preßt in Leinwand unter sd. W., kühlt weiter auf 71° ab, schm. mehrmals um und nimmt den Anteil, der fl. bleibt, nachdem etwa $^1/_5$ erstarrt ist. Gef. 19.39 (19.36) % Pb, 20.00 (19.97) Sn, 13.31 (13.29) Cd, 47.45 (47.38) Bi, Summe 100.15 (100.00). FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 466).

γ) *Das System.* — Die Legierungen enthalten weder Verbb. noch Mischkristalle. Eutektikum nach der thermischen Analyse und mkr. Unters. (Aetzen mit verd. HCl) bei 27.27 % Pb, 13.13 Sn, 10.10 Cd und 49.50 Bi. N. PARRAVANO u. G. SIROVICH (*Gazz. chim. ital.* **42**, (1912) I, 712); N. PARRAVANO (*Ann. Chimica appl.* **9**, (1918) 78). S. a. die phasentheoretischen Betrachtungen bei PARRAVANO u. SIROVICH (*a. a. O.*; *Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) II, 206; *C.-B.* **1912**, I, 2; II, 985) und die graphische Darst. ihrer Ergebnisse im rechtwinkligen Koordinatensystem bei W. HOMMEL (*Z. Met.* **13**, (1921) 513, 565) — Die eutektische Legierung ist das Wood-Metall mit 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi und schm. bei etwa 69.5° (Unterkühlung 64°), CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 96); hat 26.3 % Pb, 13.3 Sn, 10 Cd, 50 Bi und schm. bei 70°, M. WAEHLERT (*Met.* **1920**, 231); hat [s. unter β)] 19.4 Pb, 20 Sn, 13.2 Cd, 47.4 Bi und schm. bei 71°. GUTHRIE. Letztere Legierung ist nicht die eutektische, denn ihre Abkühlungskurve hat vor dem eutektischen Haltepunkt zwei Knicke und ihr geätzter Schliff zeigt neben dem eutektischen ein anderes Strukturelement in schwarzen länglichen Prismen. PARRAVANO u. SIROVICH; PARRAVANO. — Konstitution wie Rose-Metall [S. 775]. WIEDEMANN.

δ) *Eigenschaften der festen Legierungen.* — Die Legierung aus 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi [und auch Wood-Metall] ist fast silberweiß und nimmt schöne Politur an, die sich in trockner Luft hält. LIPOWITZ. Der Bruch von Lipowitz- und Wood-Metall zeigt bei 100facher Vergrößerung in einer dunkelgrauen M. (Eutektikum) zahlreiche Kristalle (kleiner als beim Rose-Metall [S. 775], aber in größerer Menge auf der Flächeneinheit), bisweilen Drusen feinster Nädelchen. DREWITZ (24). Bei den durch Pressen erzeugten Legierungen fehlen die Kristalle. DREWITZ (40). Die [vermeintliche] eutektische Legierung [Mikrostruktur unter γ)] ist außerordentlich feinkörnig, bei einiger Dicke von muschligem Bruch mit stahlgrauer Fläche. GUTHRIE. Das weiße Lipowitz- (und auch Wood-) Metall hat eine feinkörnig kristallinische Oberfläche, die u. Mk. das Gefüge von CdBi zeigt, scharfkantige Höcker mit drei spiegelnden Flächen, zwischen ihnen teils geflossene, teils körnig kristallinische M. Beim Schleifen macht sich CdBi durch größere Härte und Glätte bemerklich; unter schwacher Vergrößerung als weiße glänzende Striche auf matterem, rötlich- und weißlichgrau gesprenkeltem Grunde. Nach Aetzen mit HCl, D. 1.12, erscheinen die Striche rötlich matt auf weißlichem glänzenden Grunde, so daß das Bild dem von Graphit führenden Roheisen ähnelt. BEHRENS (64).

D (D_1 ber.), Kontraktionskoeffizient $\mu = (D-D_1):D$, spez. el. Widerstand W (W_1 ber.), Koeffizient seiner Aenderung $\lambda = (W_1-W):W_1$:

	t°	226.5	271	318	325	250	350
Lipowitz-Metall	D	9.387	9 333	9.275	9.269		
	D_1	9.463	9.409	9.353	9.346		
	μ	−0.00808	−0.00814	−0.00841	−0.00831		
	W	0.8738	0.8453	0.8151	0.8114	0.8587	0.7944
	W_1	0.6212	0.6015	0.5813	0.5778	0.6112	[illegible]
	λ	−0.406	−0.405	−0.402	−0.404		
Wood-Metall	D	9.136	9.080	9.020	9.010		
	D_1	9.217	9.163	9.108	9.100		
	μ	−0.00886	−0.00914	−0.00975	−0.00998		
	W	0.8982	0.8654	0.8310	0.8259	0.8810	0.8074
	W_1	0.5672	0.5481	0.5285	0 5252	0.5575	0.5144
	λ	−0.583	−0.579	−0.572	−0.572		

Für Lipowitz-Metall Temp.-Koeffizient des Widerstandes k (k_1 ber.) zwischen 250° und 350° −0.000748 (−0.000726), $k:k_1 = 1.030$, $\lambda:\mu = 50.2$, 49.7, 47.8, 48.6. Für Wood-Metall k (k_1) −0.000835 (−0,000773), $k:k_1 = 1.080$. $\lambda:\mu = 65.8$, 63.3, 58.6, 57.8. C. CATTANEO (*Atti di Torino* 27, (1891/2) 695, 698, 699). [S. a. die Werte von W und k auf S. 697 des Originals.]

D. von Lipowitz-Metall 9.40 bis 9.41. LIPOWITZ. Der Wert ist viel zu klein. DREWITZ. $D._4$ von Lipowitz-Metall 9.7244, von Wood-Metall 9.1106, SPRING (I, 568); $D._4^{18}$ des erstern 9.724 (ber. 9.563), des letztern 9.707 (ber. 9.537). DREWITZ (18); der durch Pressen erhaltenen $D.^{16.7}$ 8.706 (Lipowitz), $D.^{17.5}$ 8.628 (Wood). DREWITZ (38). D. der Legierung nach $PbSnCdBi_2$ 9.765 (ber. 9.624), $Pb_2Sn_2CdBi_2$ 9.784 (9 698), $Pb_4Sn_4Cd_3Bi_4$ 9.725 (9.666), $Pb_5Sn_5Cd_4Bi_5$ 9.685 (9.652). C. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 436). Die D. von gegossenem Wood-Metall (25% Pb, 12.5 Sn, 12.5 Cd, 50 Bi) und einer anderen Legierung (18.39 Pb, 20.55 Sn, 13.31 Cd, 47.75 Bi; Schmp. 71°) nimmt beim Pressen zu Draht (11000 kg/qcm) meist zunächst ab, weil die Gußfehler verschwinden, bei weiterm Pressen wieder zu, wenn der Druck nicht so hoch steigt, daß eine mit Abnahme der D. verbundene Mol.-Umlagerung erfolgt. Erwärmen unter den Schmp. (in sd. Aceton) erhöht in jedem Fall die D. der gepreßten Legierung. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 224, 226, 270, 309).

Die Legierung mit 19.4% Pb, 20 Sn, 13.2 Cd, 47,4 Bi ist spröde, aber zu schroten und zu walzen, GUTHRIE, sowie zu Draht zu pressen, z. B. ein Stück von 12.2 g zu einem mehr als 8 m langen Draht von 0.4 mm Dm., nicht zu hämmern. KAHLBAUM u. STURM (224, 269, 279). Lipowitz-Metall ist wenig spröde, sogar etwas biegsam; läßt sich sehr gut feilen, schneiden und gravieren. BEHRENS (64). Gepreßter Draht ist biegsam wie Peitschenschnur, läßt sich ohne Schwierigkeit tordieren und zu einem Knoten schlingen, auch bei −63°. KAHLBAUM u. STURM (275). Härte (Mohs) des erschmolzenen (durch Pressen erzeugten) Lipowitz-Metalls 2 bis 3 (3), des Wood-Metalls 2 bis 3 (3 bis 4). Bruchgrenze des ersten 3.7 (6.5) kg/qmm, des letzten 4.1 (7.3). DREWITZ (42). — Die Bruchfestigkeit von Wood-Metall ist bei −182° etwa dreimal so groß wie bei 15°. DEWAR (*Chem. N.* 71, (1895) 200). Es bricht, wenn es auf $^1/_2$ bis $^1/_3$ der ursprünglichen Dicke ausgehämmert worden ist. Elastizitätszahl (Querkontraktionskoeffizient) bei Zimmertemp. von Lipowitz-Metall 0.452, von Wood-Metall 0.489; von beiden beim Schmp. (75° bzw. 65°) wohl 0.5. CL. SCHAEFER (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 1127).

Die Thermo-EMK. Fe: Wood-Metall (26 Pb, 13 Sn, 11 Cd, 50 Bi) steigt, wenn die eine Lötstelle auf 7.2° gehalten wird, beim Erhitzen der andern bis zum Schmp. (73°) nach $E = 33.62$ (t −7.2), von 74.4° bis 150° etwas

schneller nach der parabolischen Formel $E = -2879 + 79.22\ t - 0.1348\ t^2$. Die neutrale Temp. ergibt sich durch Extrapolation zu 293.8°. CAMPBELL (*Proc. Edinb. Soc.* 1888/89, 83; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 820). — Der el. Widerstand [S. über ihn unter ε)] von Wood-Metall wird durch das Magnetfeld sehr unwesentlich erhöht. J. FAÉ (*Lum. él.* 25, (1887) 630). — Die kathodische Polarisation (0.1 n. H_2SO_4) an der Legierung aus 25 % Pb, 15 Sn, 10 Cd, 50 Bi ändert sich im Augenblick der Schm. (75° bis 75.5°) oder Erstarrens (68°) nicht. Die ersten H-Blasen treten an festem Metall (17°) bei 2.888 Volt, an fl. (79° bis 87°) bei 2.160 Volt (wohl weil sich mehr Cd löst) auf. Die Polarisation wächst nahezu linear mit der EMK. des Primärstroms (Koeffizient bei festem etwa 1.56, bei fl. 1.46). Sie wird nicht konstant und strebt keinem Maximum zu. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode hat einen sehr kleinen Einfluß und nur unter gewissen Umständen. J. ROSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 314).

ε) *Schmelzen.* — S. a. teilweise unter β), über den Schmp. unter δ). — Bei vorsichtigem Erhitzen von Lipowitz- und Wood-Metall u. Mk. sieht man auf krist. Flächen das Schm. von den Furchen zwischen den Kristallen [S. 785] ausgehen und allmählich die Kristallplättchen unterhöhlen. Unterbricht man das Erhitzen, ehe die Plättchen umfallen und sich in der fl. M. lösen, so erstarrt die M. in der Art wie zuletzt ein Tropfen Salzlsg., wenn zwischen den Kristallen die letzten Anteile W. verdunsten. Bei Schliffen schm. die gefleckte Zwischen-M. nicht gleichmäßig, sondern das Schm. geht von zahlreichen kleinen Flecken aus und greift nach Art eines Lösungsvorgangs um sich. Die weißgrauen Flecke scheinen zuerst fl. zu werden. Die Striche von CdBi bleiben geraume Zeit bestehen. BEHRENS (65). — Schmp. der Legierung von Wood (Lipowitz) 75.5° (75.5°), Erstarrungspunkt 67.0° (66.8°); spez. Wärme fest 0.0352 (0.0354), fl. 0.0426 (0.0426); Wärmeinhalt beim Erhitzen 9.429 (10.042), beim Abkühlen 9.843 (10.460), im Mittel 9.636 (10.251); mol. Umwandlungswärme 1.857 (1.856); Schmelzwärme 7.779 (8.395), ber. für $Pb_2Sn_2CdBi_4$ 11.068 (für $Pb_4Sn_4Cd_3Bi_8$ 11.157). MAZZOTTO (132). Die spez. Wärme ändert sich in demselben Sinne wie die Ausdehnung durch die Wärme. Sie beträgt für Wood-Metall bei 53.25° 0.0575 (Vol. 1.00265 gegen 1.00000 bei 0°), 93° 0.0618 (1.03735); für Lipowitz-Metall bei 28° 0.0634 (1.00321), 50° 0.0544 (1.00115), 90.5° 0.0625 (1.05042). SPRING (I, 592, 598). — Lipowitz-Metall erweicht bei 55° bis 60°, ist etwas über 60° völlig fl., LIPOWITZ; schm. sehr nahe bei 65.5°, WOOD, bei 66°, STEGMANN (*Metalltechn.* **46**, (1920) 69), 67.5°, CATTANEO, 70°. v. HAUER. Die Legierung aus 4 T. Pb, 2 Sn, 1 bis 2 Cd, 7 bis 8 Bi schm. zwischen 65.5 und 71°, B. WOOD (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **30**, (1860), 271; *Dingl.* **158**, (1860) 271); die aus 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi sehr nahe bei 65.5°. B. WOOD (*J. Franklin Inst.* **73**, (1862) 61; *Dingl.* **164**, (1862) 108). Wood-Metall schm. bei 69.8°, CATTANEO, bei 76°. STEGMANN. Der Schmp. von Rose-Metall sinkt durch 8 bis 10 % Cd von 93.75° auf 75°. Eine Legierung aus 11 T. Pb, 3 Sn, 2 Cd, 16 Bi schm. bei 76.5°; die nach $PbSnCdBi_2$ und $Pb_2Sn_2CdBi_2$ bei 68.5°, $Pb_4Sn_4Cd_3Bi_4$ bei 67.5°, $Pb_5Sn_5Cd_4Bi_5$ bei 65.5°. v. HAUER. Der Schmp. 63° der Legierung aus 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi steigt mit Abnahme des Bi allmählich. G. STRAHL (*Elektrochem. Z.* **19**, (1912/13) 174). — Lipowitz-Metall zeigt beim Abkühlen, ähnlich wie d'Arcet- und Rose-Metall [S. 774, 777], Haltepunkte bei der beginnenden Erstarrung und der Temp., die der höchsten D. entspricht, sowie Temp.-Anstiege bei diesen Punkten, aber viel weniger ausgesprochen. Wood-Metall hat den Temp.-Anstieg bei dem Punkte der höchsten D. nicht und zeigt während der ganzen Abkühlung ständiges Sinken der Temp. SPRING (I, 594). Die Abkühlung von Lipowitz- und Wood-Metall ergibt von etwa 85° an Uebergang durch einen breiartigen in den festen Zustand. Knickpunkte, wie beim d'Arcet- und Rose-Metall, die einer

Abscheidung von Sn-Kritallen entsprechen, entziehen sich der Beobachtung. Erstarrungspunkt für Lipowitz 67°, Wood 68°, DREWITZ (22); für die durch Pressen erhaltenen Legierungen 70° und 70°. DREWITZ (38). — Lipowitz-Metall dehnt sich beim Erkalten etwas aus. LIPOWITZ. Ausdehnung und Zusammenziehen wie bei Rose-Metall [S. 777]. WIEDEMANN. Die größte D. hat Lipowitz-Metall bei 38.5°, Wood-Metall bei 25°. Gegen 50° bzw. 45° ist sie dieselbe wie bei 0°. SPRING (I, 572).

D. der Schm. bei 120° von Lipowitz-Metall 9.539 ±0.0008, Wood-Metall 9.524 ±0.0017, DREWITZ (31); bei 160° des ersten 9.58, bei 145° des zweiten 9.52. L. GRUNMACH (*Verh. physik. Ges.* **1**, (1899) 21). Beim Schm. von Lipowitz- und Wood-Metall nimmt das Vol. viel weniger zu als beim d'Arcet- und Rose-Metall [S. 777], bei ersterm von 1.00793 bei 65° auf 1.03133 bei 70°, bei letzterm von 1.01165 bei 80° auf 1.03150 bei 85°. Dagegen ist ihr Ausdehnungskoeffizient im fl. Zustande viel größer. Das Vol. des Lipowitz-Metalls ist nämlich 1.03620 bei 75°, 1.04560 bei 85°, 1.06024 bei 100°, 1.06952 bei 110°, 1.07968 bei 120°; das des Wood-Metalls 1.04382 bei 100°, 1.05256 bei 110°, 1.06124 bei 120°. SPRING (I, 575, 572). — Der spez. el. Widerstand von Lipowitz-Metall nimmt bei verschiedenen Tempp. etwa denselben Verlauf wie der des Rose-Metalls. Temp.-Koeffizient des geschm. 0.0005. Erster Sprung (beim Erstarren) 54%. Der zweite [bei etwa 25°] tritt deutlicher hervor. WEBER (148). Im einzelnen nach WEBER (147):

beim Abkühlen

t°	124.1	88.0	71.7	69.0	68.2	68.0	50.5	26.8	24.0	23.0	15.0	—4.0
W	1.049	1.027	1.020	1.013	0.972	0.794	0.645	0.613	0.596	0.590	0.578	0.552

beim Erwärmen

t°	0	10.1	23.2	33.0	50.8	60.0	66.0	72.2	73.5
W	0.558	0.570	0.586	0.600	0.626	0.640	0.649	0.670	0.697

Der spez. el. Widerstand des fl. Wood-Metalls fällt mit sinkender Temp. bis etwa 85° schwach ab (so lange die Schmelze vollkommen gleichförmig ist), dann stärker bis gegen 70° (halbfl. Zustand), darauf stark sprunghaft bis gegen 65° und nun sehr allmählich mit einem sehr kleinen Sprung gegen 30° bis 20°. Sonst gilt dasselbe wie für die Rose-Legierung. WEBER (150). Im einzelnen nach WEBER (148):

beim Abkühlen

t°	122.8	96.8	89.0	85.0	77.4	69.8	65.2	41.8	33.0	17.8
W	1.173	1.137	1.113	1.080	1.010	0.944	0.706	0.615	0.600	0.578

beim Erwärmen

t°	0.0	24.0	34.2	65.0	68.7	70.2	71.4	73.0	74.5	88.0	98.5
W	0.550	0.577	0.588	0.638	0.642	0.649	0.666	0.680	0.929	1.094	1.133

ζ) *Verwendung.* — Die Legierungen dienen meist als leicht fl. Lote. Denselben Schmp. wie die Legierung aus gleichen Teilen Pb und Sn hat ein Lot aus 75 Pb, 23 Sn, 1 Cd, 1 Bi (*Met. Erz* **14**, (1917) 170). — Eine aus 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi ist zum Anzeigen des Heißlaufens von Lagern geeignet. R. THRELFALL (*Engl. P.* 26401, 27. 12. 1901). Die Legierungen können zum Einschalten von Feueralarmeinrichtungen benutzt werden. R. PEARSON (*Engl. P.* 23586, 24. 12. 1900). — Eine bei 70° schm. Legierung aus 15 T. Bi, 8 Pb, 4 Sn, 3 Cd ist als Metallkitt verwendbar. (*Polyt. Notizbl.* **3**, (1888) 23). — Lipowitz-Metall ist für Packungen brauchbar. O. TROOSIN (*Engl. P.* 1700, 7. 5. 1875). — Als Zwischenschicht beim Metallisieren durch das Spritzverf. METALLISATOR G. m. b. H. (*D. R.-P.* 318461, 10. 4. 1915).

c²) *Antimon mit Bleizinncadmiumwismut.* — Lagermetallen aus Pb, Sn, Sb können 0.5 bis 5% Cd und Bi zugefügt werden. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922).

d) *Zink und Aluminium mit Bleizinncadmium.* — Niedrig schm. Legierungen aus Pb, Sn, Cd, Zn und Al sind zum Löten von Al geeignet. O. NICOLAI u. F. BÖRNER (*Engl. P.* 6969, 21. 3. 1902); J. B. VIGO (*Franz. P.* 375756 und *Engl. P.* 3507, 12. 2. 1907).

Blei und Thallium.

A. *Thalliumblei.* a) *Allgemeines.* α) *Herstellung.* — Schm. der Bestandteile, Carstanjen (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 83), unter häufigem Umrühren bis 500° in CO_2 (Abbrand höchstens 1.15 %), K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 453), unter Paraffin im Eisentiegel (Abbrand unbedeutend). N. S. Kurnakow u. N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **38**, (1906) 1146; *Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 431). Man schm. im C-Rohr unter H und macht gleichförmig durch Tempern in H während 24 bis 48 Stdn. Da auch in H geringe Oxydation eintritt, überziehen sich im Glasrohr die Legierungen mit leicht schm. Pb- und Tl-Glas. W. Jenge (*Z. anorg. Chem.* **118**, (1921) 115). Man läßt in Sand langsam abkühlen, Kurnakow u. Puschin (433), wobei das äußere Gefäß noch mit Asbestplatten umgeben wird. Lewkonja (453). — Glänzende Flächen des Königs durch Gießen auf eine polierte Glas- oder Stahlplatte, Kurnakow u. Puschin (441), in einen innen polierten Würfel aus Al-Bronze. Guillet (760).

β) *Konstitution.* — Die zu Grunde liegenden Eigenschaften siehe des Nähern unter γ). — Thermisch und mikrographisch ergeben sich Mischkristalle mit einer Mischungslücke bei 5 bis 24 % Pb (eutektischer Haltepunkt 309.4°). Der Mischkristall mit 34 % Pb besitzt den höchsten Schmp. (374°), bei dem das Schmelzinterwall Null wird, und kann als Verb. $PbTl_2$ aufgefaßt werden, die sich einerseits mit Tl, andererseits mit Pb mischt. Lewkonja (453). Aehnlich: Aus den Schmelzen scheiden sich feste α-Lsgg. mit 0 bis 6.5 At.-% Pb in Form einer über 227° beständigen Modifikation des Tl und feste β-Lsgg. bei 24.7 bis 100 At.-% Pb in regulären Oktaedern aus. Kurnakow u. Puschin (439). Bei letztern kann man ein isomorphes Gemisch von Pb mit einer frei unbekannten Modifikation der Tl annehmen. Kurnakow u. Puschin (442). Das Erstarrungsdiagramm besteht aus zwei Kurvenästen, dem einen ansteigenden von 0 bis 5.5 At.-% Pb bei 310.4° und dem andern zunächst steiler weiter bis zu einem flachen Maximum bei 380.3° und 35.7 bis 37.5 bzw. 33.33 bis 40 At.-% Pb ansteigenden und dann bis zum Schmp. des Pb (327.7°) abfallenden. Auf dem ersten Ast erstarren in einem kleinen Temp.-Intervall Mischkristalle von Tl mit Pb (feste Lsgg. α)) mit höchstens 6.5 At.-% Pb, die unter 227° in eine bei diesen Tempp. beständige Modifikation des Tl zerfallen. Die polymorphe bei 227° verlaufende Umwandlung des Tl wird also bedeutend erniedrigt. Kurnakow u. Puschin (433). Es bleibt zweifelhaft, ob der Umwandlungspunkt des Tl (230.5°) durch Pb erhöht oder erniedrigt wird. Lewkonja (456). Im zweiten beim Umwandlungspunkte 310.4° beginnenden Zweige ändert sich die Temp. gegen 380°, beim dystektischen Punkte, sehr allmählich. Auf der einen Seite dieses Punktes vergrößert sich das Kristallisationsintervall bis 60 bis 70 At.-% Pb und nimmt dann bis 100 allmählich ab. Auf der andern Seite wird mit abnehmendem Pb-Gehalt der größte Wert des Erstarrungsintervalls bei 25 At.-% Pb erreicht, wobei ein zweiter Haltepunkt bei 310.4° erscheint. Bei diesem steigt die Kristallisationsdauer mit der Annäherung an 6.5 At.-% Pb. Kurnakow u. Puschin (437). Frühere, weniger vollständige Beobachtungen bei Kurnakow u. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **32**, (1900) 830; **33**, (1901) 565; *Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 86). S. a. die Kurve bei Guillet (758). Aehnliche Vermutung über die Konstitution bei Roozeboom (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 396). — Tl verändert in ziemlich erheblicher [aber noch kleiner] Menge den Erstarrungspunkt von Pb nicht. C. T. Heycock u. T. H. Neville (*J.. Chem. Soc.* **61**, (1892) 900 [I]). Wenig Pb setzt den Schmp. des Tl herauf, 1 At.-% im Mittel um 2.20°. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 35). Umformung in festem Zustande ist nicht merklich. D. Mazzotto (*Intern. Z. Met.* **1**, (1911) 346).

Wie der thermische ergibt der mikrographische Befund Mischkristalle (Aetzen mit verd. HNO_3 oder HCl), KURNAKOW u. PUSCHIN (441), (Aetzen mit 20 [oder 10?] %ig. alkohol. HCl). L. GUILLET (*Rev. Mét.* 18, (1921) 760). — Das Maximum des Beginnes der Krist. entspricht nicht der Verb. $PbTl_2$, sondern wegen der Uebereinstimmung der ber. mol. Entropieänderung beim Schmelzen und der Summe der Entropieänderungen der Bestandteile einem Mischkristall. G. D. ROOS (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 348). Gegen $PbTl_2$ als Verb. spricht, daß sich die Legierung mit 35% Pb ohne Vol.-Aenderung bildet [s. unter b)], und daß die gef. spez. Wärme die ber. ist. L. ROLLA (*Gazz. chim. ital.* 45, (1915) I, 188). — Die Kugeldruckhärte hat einen niedrigsten Wert in der Nähe der Zus. $PbTl_2$. GUILLET (760). Dieses relative Minimum bei 66 At.-% Tl tritt in der Härte- und Fließdruckkurve nicht auf, ebensowenig ein Maximum, das dem Gebiet der ununterbrochenen isomorphen Mischung von $PbTl_2$ mit Pb entsprechen würde. Im Gebiete der festen Lsgg. β (1 At. Pb mit bis 3.05 At. Tl) ergibt sich ein sehr flaches Maximum bei 50 At.-% Tl, das sich durchaus nicht mit dem dystektischen Punkt der Schmelzkurve deckt. Der Verlauf der Härte (Höchstwert des Fließdrucks bei 95 At.-% Tl) und der el. Leitfähigkeit deutet auf das Vorhandensein einer thermisch nicht ermittelten festen Phase γ in der Lücke zwischen den α- und β-Phasen (3 bis 20 At.-% Pb). Die Gehaltsänderungen des Pb in γ finden bei 5 bis 10 A.-% statt. Ein ähnlicher scharfer Uebergang von einem Minimum zu einem Maximum, der der Lücke zwischen den festen Lsgg. α und γ entspricht, ist bei 3.5 bis 4.5 At.-% Pb in der Kurve des Temp.-Koefizienten des el. Widerstandes vorhanden. Ihr flaches Minimum und das der el. Leitfähigkeit liegen zwischen 40 und 50 At.-% Pb, sodaß die Verb. $PbTl_2$ nicht vorhanden ist. Der Grenzkonz. der festen Lsg. β und ihrer Diskontinuität, die thermisch den Umwandlungspunkt bei 24.7 At.-% Pb und 310° ergibt, entspricht in der Leitfähigkeitskurve ein Knick bei etwa 20 At.-% Pb. N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 181, 159, 160 [II]). — Die Potentiale ergeben Mischkristalle von 100 bis 12% Pb, E. BEKIER (*Chem. Polski* 15, 119; *C.-B.* 1918, 1, 1001); entsprechen in ihrem Verlaufe nicht vollständig dem thermischen Befunde. R. KREMANN u. A. LOBINGER (*Z. Met.* 12, (1920) 248).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Polierte (auf Putzleder, das mit Oel stark getränkt ist, Nachreiben auf trockenem Putzleder) Schliffe sind bei 5% Pb fast homogen, zeigen bei 5 bis 24% Pb zwei Strukturelemente, bei 24 bis 34% Pb silbergraues $PbTl_2$ umgeben von dunkeln, bläulich angelaufenen Tl-reichern Teilen; bei 34% Pb (homogen) silbergraue große sechseckige Polygone der Mischkristalle, die bei mehr Pb von hellern bleireichen Schichten und Körnchen umgeben sind, die HNO_3 gelblich anätzt. LEWKONJA (455). Die Legierungen mit 100 bis 24.7, namentlich die um 36 At.-% Pb zeigen auf ihrer Oberfläche die vollkommen ausgebildeten rechtwinkligen, aus regulären Oktaedern bestehenden Dendriten des Pb [S. 55, 59], die beim Aetzen mit verd. HCl (ziemlich schwieriger Angriff) als polygonale, ziemlich gleichmäßig gefärbte Körner erscheinen [s. a GUILLET (759)], in deren Zwischenräumen Füllmasse auch bei starker Vergrößerung nicht bemerkbar ist. Bei der in der Mischungslücke liegenden Legierung mit 15% Pb erscheinen auf Bruchstücken der Oberflächen, die von den Tafeln zu trennen sind, nach Anätzen mit schwacher HCl die α-Lsgg. als helle Dendriten, die stärker veränderten β-Lsgg. als die Zwischenräume füllendes dunkles Strukturelement. KURNAKOW u. PUSCHIN (440). — Sehr weich, besonders in der Nähe der Zus. $PbTl_2$. LEWKONJA (455); GUILLET (760).

Pb wird durch das weiche Tl härter. Brinellhärte (100 kg, 10 mm) bei 50 At.-% Tl 7 kg/qmm (Pb 4, Tl 2.9). Die Kurve des Fließdrucks steigt mit wachsendem Tl-Gehalt zu einem flachen Maximum gegen 50 At.-% und sinkt dann bis 78 bis 80 At.-% Tl. Dieses relative Minimum entspricht der Grenzkonz. der β-Lsg. Bei 95 At.-% Tl ist ein scharfer Höchstpunkt, entsprechend der γ-Phase vorhanden. Im einzelnen (Dm. des Kolbens 15.25 mm, des Ausflußkanals 2.81 mm) in kg/qmm:

At.-% Tl	0	5	10	25	50	66	75	85	92	95	96	100
Fließdruck	16.40	18.90	21.30	21.86	22.00	20.00	16.80	16.20	17.10	23.90	23.35	7.20

Kurnakow u. Shemtschushny (II, 180, 157). — Die Legierungen haften fest an Metall und besonders an Glas; umso fester, je höher der Tl-Gehalt ist. Wohl Zusammenhang mit der leichten Oxydierbarkeit. Kurnakow u. Puschin (441).

Tempp. der beginnenden Kristallisation nach Lewkonja (455):

%P	100	90.13	80.23	75.27	70.36	65.33	60.35	50.37	40.35	35.33	30.16	20.23	15.19	10.13	2.54	0
t°	325.5	333	340.5	344	345.5	353.5	360	368	373.3	373.7	371.5	358.2	347	329.5	305	299.4;

nach Kurnakow u. Puschin (434):

At.-% Pb	100	94.93	89.21	79.84	75.01	65.37	54.50	46.01	40.13	37.51	36.52	34.68	30.21
t°	327.7	331.9	336.1	344.4	348.7	357.5	369.5	376.5	379.5	380.3	380.2	379.8	378.5

At.-% Pb	25.96	19.76	10.25	5.98	5.50	4.27	3.41	2.03	1.06	0
t°	374.8	364.6	335.2	313.1	310.4	309.6	308.0	306.5	303.6	301.0

Eine Legierung mit 17.7% Tl seigert nicht. Läßt man die in der Leere erschmolzene M. teilweise erstarren, so hat die hohle Hülse mit kristallinischem Innern dieselbe Zus. wie der aus dem abgegossenen fl. Teil erstarrende feste Klumpen. Heycock u. Neville (914).

Thermo-EMK. gegen Pb anormal; für 1° Temp.-Unterschied bei 2% Tl + 0.9, 4 Tl + 3.8, 6 Tl + 5.1 $\times 10^{-6}$ Volt. Rolla (186). — El. Widerstand (ϱ), Leitfähigkeit (k) und Temp.-Koeffizient des Widerstandes zwischen 25° und 100° (α) nach Kurnakow u. Shemtschushny (II, 156):

At.-% Pb	0	1	2	3	3.5	4.5	5	7	10	20	25
$\varrho_{25} \times 10^{-6}$	18.25	19.43	20.76	22.90	21.52	20.40	19 59	19.63	20.09	23.86	28.12
$\varrho_{100} \times 10^{-6}$	24.10	25.23	26.48	29.53	26.78	25.47	24.58	24.68	24.81	28.51	32.50
$k_{25} \times 10^4$	5.480	5.145	4.817	4.366	4.647	4.990	5.105	5.095	4.979	4.191	3.557
$k_{100} \times 10^4$	4.150	3.963	3.776	3.386	3.735	3.926	4.078	4.051	4.031	3.507	3.077
$\alpha \times 10^3$	478	442	404	427	355	397	371	375	340	278	219

At.-% Pb	30	33.33	40	50	60	75	90	95	100
$\varrho_{25} \times 10^{-6}$	31.79	34.11	36.95	38.31	37.48	33.52	27.37	24.52	31.50
$\varrho_{100} \times 10^{-6}$	36.14	38.63	41.51	43.20	42.77	40.93	33.05	30.70	27.68
$k_{25} \times 10^4$	3.145	2.932	2.707	2.610	2.668	2.815	3.654	4.079	4.651
$k_{100} \times 10^4$	2.766	2.589	2.409	2.315	2.391	2.443	3.026	3.257	3.612
$\alpha \times 10^3$	191	185	172	178	198	223	297	367	424

Frühere Unterss. bei N. Kurnakow, sowie N. Kurnakow u. S. Shemtschushny (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 657; **40**, (1908) 724). [Ein ähnliches Bild zeigen die nach den Angaben von Kurnakow u. Puschin von W. Guertler (*Jahrb. Rad.* **5**, (1908) 56) gezeichneten Kurven der el. Leitfähigkeit bei 0° und der Temp.-Koeffizienten.] Die Kurve der el. Leitfähigkeit bei 25° ähnelt auf einer ziemlich langen Strecke der von Pb-In [S. 742], auch im Gebiete des flachen Minimums bei etwa 50 At.-% Pb. Ebenso ist die atomare Erniedrigung der Leitfähigkeit des Pb durch 0 bis 10 At.-% Tl fast gleich der durch In (für 5 At.-% Tl 0.109 $\times 10^4$, für 10% 0.0897; bei In 0.136, 0.101 $\times 10^4$). Mit steigender Konz. nimmt die atomare Erniedrigung ab. Bei etwa 20 At.-% Pb hat die Kurve einen Knick, der der Grenzkonz. der festen Lsg. β und ihrer Umwandlung [vgl. S. 789] entspricht. Bei 20 bis 10 At.-% Pb ist sie gerade, entsprechend dem Gemisch der festen

Lsgg. β und γ. Bei 5 At.-% Pb hat sie ein Maximum, bei 3 At.-% ein Minimum. Dazwischen liegt das Gemisch der festen Lsgg. γ und α. Letztern allein kommt der von 3 bis 0 At.-% Pb aufsteigende Ast der Kurve zu. Der Kurve der Leitfähigkeiten verläuft die der Temp.-Koeffizienten des el. Widerstandes fast parallel. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (II, 156).

Elektromotorisch (Messungen in gesättigter $TlNO_3$-Lsg. gegen Tl) verhalten sich die Legierungen mit 1 bis 0.49 Mol. Pb wie Pb, die mit 0.475 bis 0 Mol. Pb wie Tl. JENGE (117). Das Potential in TlCl-Lsg. gegen Tl ist bei 0 bis 10% Pb das des Tl, beträgt bei 12% Pb 9, bei 40% 53, bis 61% etwa ebenso viel, bei 71% 81, 81% 92, 91% 94. BEKIER. Das Potential des Tl wird durch 0 bis 20 At.-% Pb nur unerheblich veredelt, dann langsam und stetig, bis bei 50 At.-% Pb praktisch das Potential des Pb (in gesättigter TlCl-Lsg.) erreicht ist. KREMANN u. LOBINGER (249). Kurzschluß zwischen Pb und Tl in 0.5 mol. Tl_2SO_4-Lsg. [B. der Legierung auf dem Pb] und Abklingen der kathodischen Polarisation des Pb [Hinausdiffundieren des Tl] beim Aufheben des Kurzschlusses: G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 83, 82).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Die blanke Oberfläche überzieht sich an der Luft, besonders an feuchter, augenblicklich mit einer grauen Oxydschicht. LEWKONJA (455). Oxydiert sich, namentlich bei größerm Gehalt an Tl, leicht beim Schm. an der Luft. KURNAKOW u. PUSCHIN (441). — Verd. HCl greift namentlich die Tl-reichern Legierungen stark an. KURNAKOW u. PUSCHIN (442). — Die stark bleihaltigen Schmelzen greifen Glas an (Tl nicht). LEWKONJA (453). [S. a. S. 789.]

b) $PbTl_2$ (?). — Ist ein Mischkristall. [S. unter a, β).] — Bleifarben; sehr weich; haftet äußerst fest am Tiegel. CARSTANJEN. Spez. Vol. 0.08560 (ber. 0.08561; Pb = 0.08790, Tl = 0.08438). Spez. Wärme bei gleich bleibendem Druck 0.0307 (Pb = 0.0306, Tl = 0.0312). Bildungswärme 6608 cal. ROLLA (188, 191, 189). Schmp. 374°. Schmelzwärme 7.65 cal./g (ber. aus 369 Sek. Dauer der Kristallisation, 2.64° Abkühlung in 10 Sek., 57.40 g Masse). Mol. Entropieänderung 7.3 (als Summe der Entropieänderungen für 1 g-At. 7.2). ROOS (338, 339, 347). Erstarrt über 250°. Verd. H_2SO_4 greift unter H-Entw. nur das Tl an. CARSTANJEN.

B. *Thalliumplumbat.* $Tl_2PbO_3,3H_2O$. *Bzw.* $Tl_2Pb(OH)_6$ (?). — Versetzen [wie bei $Pb_2O_3,3H_2O$, S. 212] von alkal. $K_2Pb(OH)_6$-Lsg. mit $TlNO_3$-Lsg., Waschen, Trocknen über H_2SO_4. — Kastanienbrauner Nd. Verliert bei 100° sehr wenig H_2O; verdampft, sobald sich reichlich Tl zu verflüchtigen beginnt. Während des Waschens hydrolysiert. — Die nicht völlig übereinstimmenden Ergebnisse der Analyse liefern, offenbar infolge der eingetretenen Hydrolyse, zu viel Pb. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 382; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 113).

C. *Thallobleinitrit.* $Tl_2Pb(NO_2)_4,H_2O$. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und überschüssigem $TlNO_2$ in der Leere über H_2SO_4. — Orangegelbe Kristalle. Beständiger als $Pb(NO_2)_2$. Die wss. Lsg. scheidet beim Erhitzen $Pb(OH)_2$ ab. — Gef. 49.79% Tl, 25.18 Pb, 6.72 N, 1.16 H_2O (ber. 49.93, 25.34, 6.85, 1.31). V. CUTTICA u. A. PACIELLO (*Gazz. chim. ital.* 52, (1922) I, 146).

D. *Thallobleidithionat.* — *Mischkristalle.* — $PbS_2O_6,4H_2O$ krist. mit $Tl_2S_2O_6$ zusammen und geht wasserfrei in das Mol. Die Lsg. gleicher Mol. gibt glänzende dünne Blättchen mit etwa 5 Mol. $Tl_2S_2O_6$ auf 1 Mol. PbS_2O_6. K. KLÜSS (*Ann.* 246, (1888) 294).

E. *Thalliumbleihalogenide.* a) *Thalliumbleifluoride* (?). — Ll. Verbb. mit $PbFl_2$ konnten weder von TlFl noch von $TlFl_3$ erhalten werden. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 307).

b) *Thallobleichloride.* b[1]) *Allgemeines.* α) *Schmelzen.* — TlCl und $PbCl_2$ schm. in N unzers. und ohne merkliche Verluste. Die gemischten Schmelzen seigern nicht und sind wenig viskos. Nur bei den primären Kristallisationen aus Schmelzen mit 80 und 90 Mol.-% $PbCl_2$ treten Unterkühlungen bis zu 6° auf. Sie lassen sich durch schnelles Rühren und Impfen nahe der Ausscheidungstemp. unterdrücken. — Das Abkühlungsdiagramm ergibt zwei Höchstpunkte bei $66^2/_3$ und 25 Mol.-% $PbCl_2$ für die Verbb. $TlPb_2Cl_5$ (435°) und Tl_3PbCl_5 (407°) sowie 3 Eutektika: [$PbCl_2$-$TlPb_2Cl_5$] bei 427° und 76 Mol.-% $PbCl_2$, [$TlPb_2Cl_5$-Tl_3PbCl_5] bei 378° und 42.5 %, [Tl_3PbCl_5-TlCl] bei 388° und 13%. E. Korreng (*Kristallogr. u. therm. Unters. von binären Syst. aus Thallochlorid u. Chloriden zweiwert. Metalle, Dissert., Berlin* **1913**; *N. Jahrb. Miner., Beil.* **37**, (1914) 115); Th. Liebisch u. E. Korreng (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 211). In hoher Temp. bestehen nur feste Lsgg. bei jedem Verhältnis der Bestandteile. Vollständige Mischbarkeit im festen Zustande. Minimum der Krist.-Temp. der Mischkristalle bei 40 Mol.-% $PbCl_2$ und etwa 370°. C. Sandonnini (*Atti dei Linc.* [5] **22**, (1913) II, 21). Im einzelnen Anfang (Ende) der Krist. nach Sandonnini (24):

Mol.-% $PbCl_2$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t°	429	409 (386)	389 (37[illegible])	380	373	388	420	436	460 (420)	480 (450)	495.

β) *Lösungen.* — Die Kurve der el. Leitfähigkeit von 0.01 n. Lsgg. mit wechselndem Gehalt an TlCl und $PbCl_2$ besteht aus zwei graden Aesten und einem parabolisch gekrümmten Teil. Die geraden schneiden sich in einem Punkte, der der Verb. $TlPbCl_3$ entspricht. Der Schnittpunkt des parabolischen mit einem geraden Stück deutet auf Tl_2PbCl_4 (?). Die parabolische Form des dritten Astes erklärt sich durch unvollständige Ionisation. Die Kurve der Leitfähigkeit von 0.001 n. Lsgg. krümmt sich viel weniger schnell. Der gef. Koeffizient der mol. Magnetisierung von $TlPbCl_3$ ist etwa gleich der Summe derjenigen der Einzelbestandteile. Barlot (*Compt. rend.* **171**, (1920) 794). — $TlPbCl_3$ (keine andere Verb.) besteht wahrscheinlich nach dem Verhalten der HCl-Lsgg. der Einzelbestandteile. [S. unter b[4]).] F. Ephraim u. P. Barteczko (*Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 249).

b[2]) $TlPb_2Cl_5$. — Aus dem Schmelzfluß. — Mkr. Säulen aus zahlreichen aufeinander gesetzten rötlichen Oktaedern mit glänzenden Flächen; optisch zweiachsig; positiv doppelbrechend. Schmp. 435°. Korreng (116); Liebisch u. Korreng (206).

b[3]) $Tl_3Pb_4Cl_{11}$ (?). — Wahrscheinlich ein Gemenge von b[4]) mit $PbCl_2$. Ephraim u. Barteczko (246). [Analyse unter b[4]).]

b[4]) $TlPbCl_3$. — 1. Aus sd. äquimol. Lsg. der Bestandteile. Reinigung durch Umkrist. Barlot (795). — 2. Man löst 7.5 g (3 Mol.) $PbCl_2$ in so viel w. rauchender HCl, daß beim Erkalten, während dessen die Lsg. wiederum mit rauchender HCl gesättigt wird, sich kein $PbCl_2$ abscheidet, trägt 2 g (1 Mol.) feinst gepulvertes TlCl ein, erwärmt wiederum gelinde, noch eine Zeitlang, nachdem (in 15 Min.) das TlCl, ohne in Lsg. zu gehen, sich in Kristalle umgewandelt hat, gießt die Mutterlauge ab und trocknet auf Thon. So nicht rein [s. Analyse]. Aus gleichen Mol. TlCl und $PbCl_2$ oder 1:2 entsteht ein Gemisch der Verb. mit TlCl. In Abwesenheit von HCl scheiden sich beim Abdampfen im offenen Gefäß und nach dem Erhitzen im Schießrohr die Einzelbestandteile [oder Gemenge der Verb. mit TlCl] aus. Die Umsetzung gelingt höchstens in unwesentlicher Menge. Ephraim u. Barteczko (247, 246). — Weiße perlmutterglänzende Blättchen; u. Mk. quadratische, bisweilen rhombische Formen, farnkrautartig verästelt. Barlot (795). U. Mk. sechsseitige, etwas in die Länge gezogene Blättchen, meist mit Abstumpfungen an den beiden verlängerten Kanten. Vereinzelt nadelförmig verzerrt (andere Verb.?) Beim Umkrist. aus h. konz. HCl bleibt das Verhältnis Tl : Pb : Cl dasselbe unter etwa gleichmäßiger Verringerung der abs. Mengen der Elemente (gef. 31.65 % Tl, 43.66 Pb, 20.87 Cl, Summe 95.18),

sodaß der Rest vielleicht Kristall-H_2O ist, obgleich bei 100° das Gew. sich nicht vermindert. EPHRAIM u. BARTECZKO (247, 248). W. in zum Lösen unzureichender Menge zers. bei längerm Kochen in die Bestandteile. BARLOT. — Gef. 32.54% Tl, 44.90 Pb, 22.09 Cl, Summe 99.53 (ber. für $Tl_3Pb_4Cl_{11}$ 33.46, 45.22, 21.31; für $TlPbCl_3$ 40.09, 39.40, 20.50). EPHRAIM u. BARTECZKO (248).

b[5]) $Tl_4Pb_3Cl_{10}$ (?). — Gemenge von b[4]) mit TlCl. — Aus der HCl-Lsg. gleicher Mol. TlCl und $PbCl_2$. — Gemisch langer glänzender Nadeln mit rhomboederähnlichen und quadratischen Kristallen. — Gef. 44.72% Tl, 36.00 Pb, 19.98 Cl (ber. 45.53, 34.65, 19.81). EPHRAIM u. BARTECZKO (248).

b[6]) Tl_2PbCl_4 (?). — Konnte nicht krist. erhalten werden. BARLOT.

b[7]) Tl_3PbCl_5. — 1. Aus dem Schmelzfluß. KORRENG (116). — 2. Man fällt TlCl durch halb gesättigte $PbCl_2$-Lsg. und krist. aus h. W. um. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 622). — Nach (1) mkr. große farblose Dendriten; hexagonal; positive Doppelbrechung; polysynthetisch verzwillingt. Schmp. 407°. KORRENG (116); LIEBISCH u. KORRENG (206). — Nach (2) perlenglänzende dünne Schuppen. — Gef. 60.15% Tl, 21.78 Pb, 17.96 Cl, Summe 99.89 (ber. 61.46, 20.76, 17.78). NOYES.

c) *Ammoniumthallibleichlorid* [?]. — $(NH_4)_3TlCl_6$ fällt von allen Bleisalzen nur das basische Acetat (Bleiessig). J. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* [4] 2, (1865) 219).

d) *Thallobleibromide.* d[1]) *Allgemeines.* — Die Leitfähigkeitskurve 0.001 mol. Lsgg. der Bestandteile besteht aus zwei Graden, deren Schnittpunkt der Verb. $TlPbBr_3$ entspricht. Ihr Magnetisierungskoeffizient ist kleiner als die Summe der Koeffizienten der Bestandteile. BARLOT (795, 796).

d[2]) $TlPbBr_3$. — Darst. wie bei der Cl-Verb. — Blaßgelbe große Nadeln mit farnblätterartigen Verzweigungen in drei um 120° verschiedenen Richtungen und mit Neigung zur Achse, sodaß tetraedrische Skelette entstehen. Wenig W. zers. bei langem Kochen. BARLOT (796).

e) *Ammoniumthallibleibromid* [?]. — $(NH_4)TlBr_4$ fällt von allen Pb-Salzen nur das basische Acetat. NICKLÈS.

f) *Thallobleijodide.* f[1]) *Allgemeines.* — Die Leitfähigkeitskurve 0.0005 mol. Lsgg. der Bestandteile bei 45° besteht aus zwei Graden, die sich in einem der Verb. $TlPbJ_3$ entsprechenden Punkte schneiden. Die Verb. ist, im Gegensatz zu den diamagnet. Bestandteilen, paramagnet. BARLOT (795, 796).

f[2]) $TlPbJ_3$. — Darst. wie bei der Cl-Verb. — Gelbe haarförmige Kristalle; bei langsamem Abkühlen sehr lang und gekrümmt, bei schnellem kürzer und zu Büscheln vereinigt. W. zers. bei fortgesetztem Kochen teilweise in hexagonales PbJ_2 und die ziegelrote quadratische Abart des TlJ. BARLOT (796).

F. *Thallobleisilikate. — Thalliumbleigläser.* — Schm. von Tl^I-Salzen mit Pb-Oxyden und SiO_2. — Farblos. — Das Gemenge aus 300 T. SiO_2, 200 Pb_3O_4 und 335 Tl_2CO_3 schm. leicht zu einem gleichförmigen gelben Glase von D. 4.235 und dem Brechungsindex 1.71 (Na). Abgeänderte Verhältnisse liefern gelbliche Gläser mit D. bis 5.625 und Brechungsindices bis 1.965. LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] 5, (1866) 164). Die gelbe Färbung wird durch etwas Tl^{III} verursacht. Tl_2SO_4 liefert ein farbloses Glas. LAMY bei SCHRÖTTER (*Anz. Wien. Akad.* 1867, 137).

G. *Wismut mit Bleithallium.* — Eine Legierung aus 6 T. Pb, 1 Tl, 6 Bi ist kristallinisch, glänzt stark, Härte etwas größer als Tl-Cd-Bi [IV, 1, 483]. Erstarrt bei 130°. CARSTANJEN.

H. *Zinn mit Bleithallium.* — Pb mit 10% Tl und 20 Sn erleidet als Anode in gleichzeitig HNO_3 und HCl enthaltender $CuSO_4$-Lsg. nur den 60. Teil des Verlustes, den gewöhnliches Pb zeigt. C. G. FINK u. CH. H. ELDRIDGE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40, (1921) 51; *Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 685).

Ergänzungen und Berichtigungen.

Das Metall.

II. Geschichte. — Zu S. 2, Z. 14 im 2. Absatz. — In China diente Pb in alten Zeiten als Ersatz von Sn und wurde nicht als Metall betrachtet. W. H. ADOLPH (*Scient. Monthly*, Mai **1922**; *Chem. Met. Engng.* **26**, (1922) 914).

Zu S. 2, Z. 26 v. u. — In Kreta wurde zur Zeit des Minos das Pb viel benutzt. A. MOSSO (*Escursioni nel Meditarraneo e gliscavi di Creta*, 2. Aufl., 117; *Atti dei Linc.* [5] **19**, (1910) II, 225).

III. Vorkommen. A. *Mineralien und Erze.* a) *Gediegenes Blei.* — Zu S. 5, Z. 12 v. u. im 2. Absatz. — In Californien. A. F. ROGERS (*School Min.* **33**, (1912) 373). Auf der Jay Pould-Grube, Alturas Co., Idaho. W. P. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **25**, (1883) 161).

Zu S. 5, Z. 10 v. u. im 2. Absatz. — Im S. Barbaragebirge, Huancavelica. A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou*, Paris 1878; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 631).

Zu S. 5, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Auf dem Sjögrubenfelde. L. J. IGELSTRÖM (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 36; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 107).

Zu S. 5, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Derb in Pajsberg (Wermland), IGELSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1864**, 417; *Berg- u. hüttenm.-Ztg.* **25**, (1866) 21), TAMM (*Analyser af svenska mineralier, Disputation*, Stockholm **1869**); auch krist., sehr rein (99.71%ig, D. 11.372) [s. S. 812]. HAMBERG.

b) *Bleiverbindungen.* — Zu S. 5, Ende des 3. Absatzes v. u. — Einteilung und und Zus. der Erze: CH. H. FULTON (*Chem. N.* **117**, (1919) 56).

α) *Uebersicht.* — Zu S. 5, Ende des 2. Absatzes v. u. — Formeln und Fundorte auch bei den Verbb. des Bleis in spätern Abschnitten. — Auf S. 5 bis 10 ist an den entsprechenden Stellen des Alphabets einzufügen oder zu ändern:

Alamosit: $PbSiO_3$. Bei Alamos (Sonora, Mexiko) in einem quarzigen Ganggestein neben Limonit, Hämatit, Cerusit, Leadhillit, Wulfenit.

Beresowit: $2PbO,PbCO_3,3PbCrO_4$. Beresow. — *Beudantit:* Laurion. — *Bjelkit:* $PbBi_2S_4$. Nordmark. — *Bleigummi:* Huelgoat. — *Bleijarosit:* $PbFe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$. Boss-Grube (Clark Co., Yellow Pine-Bezirk, Nevada), Cook's Peak, Neumexiko. — *Bleiwismutglanz:* $Pb_2Bi_2S_5$. Nordmark (Wermland).

Chillagit: $Pb(W,Mo)O_4$. Christmas Gift North-Grube, Chillagoe. — *Chubutit:* $7PbO, PbCl_2$. Chubut (Argentinien). — *Cosalit:* Bleiwismutglanz mit Ag (zuweilen auch noch Cu). — *Curit:* $2PbO,5UO_3,4H_2O$. Kasolo (Katanga, belg. Kongo).

Dewindtit: $4PbO,3P_2O_5,8UO_3,12H_2O$. Kasolo (Katanga, belg. Kongo). — *Dürfeldtit:* $3(Pb,Ag_2)S,Sb_2S_3$. Anquimarca.

Ekdemit: $2PbO.PbCl_2,Pb_3(AsO_3)_2$.

Ferrazit: $3(Ba,Pb)O,2P_2O_5,8H_2O$. Begleiter des Diamanten in Brasilien. — *Furnacit:* Basisches Bleicuprichromatarsenat (tief olivengrün) vom mittleren Kongo. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 198; *C-B.* **1916**, I, 485).

Galenobismutit: [S. a. Bleiwismutglanz.] $PbBi_2S_4$. Wermland, Idaho.

Hancockit: $(Ca,Pb)_4(Al,Fe)_6H_2Si_6O_{26}$. Franklin, N. J. — *Hinsdalit:* $3Al_2O_3,2PbO,2SO_3, P_2O_5,6H_2O$. Colorado. — *Hokutolit:* Pb-haltiger Baryt. Hokuto (Formosa), Shibukuro (Präfektur Akita, Japan). — *Huascolith*: $Zn_3Pb_2S_5$ oder Zn_5PbS_6. Peru. — *Hügelit:* Zinkbleivanadat. Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald). — *Hydroplumbit:* $4PbO,H_2O$. Cumberland (?) oder Leadhills (?).

Jodblei: PbJ_2. Grube Cuatro Ties, Sierra Gorda bei Caracoles. — *Johnstonit:* Jedenfalls Gemenge von PbS, $PbSO_4$ und S. Neu-Sinka (Siebenbürgen), Müsen, Dufton, Pasacancha (Prov. Pomabamba, Peru).

Kasolit: $3PbO,3SiO_2,3UO_3,4H_2O$. Kasolo (Katanga, belg. Kongo). — *Kobellit:* $3PbS,(Sb,Bi)_2S_3$.

Lengenbachit: $7PbS,2As_2S_3$. Lengenbach im Binnental. — *Liveïngit:* $4PbS,3As_2S_3$. Binnental. — *Lorettoit:* $Pb_7O_2Cl_2$. Loretto (Tennessee).

Margarosanit: $Ca_2Pb(SiO_3)_2$. North Mine Hill bei Franklin, N. J.; Lukas Ort und Bjelkes Schacht bei Långbanshyttan (Schweden). — *Mennige:* Leadville, Col., als Pseudomorphose nach Weißbleierz. Auf Grubenhalden. — *Miesit:* Ca-haltige Abart des Pyromorphits. — *Molybdophyllit:* $MgPbSiO_4,H_2O$. Långbanshyttan (Schweden). — *Mullanit:* $5PbS,2Sb_2S_3$. Iron Mountain-Grube bei Superior (West-Montana), Gold Hunter-Grube bei Mullan (Coeur d'Alene-Bezirk, Idaho).

Nasonit: $Ca_4Pb_6Cl_2(Si_2O_7)_3$. Franklin, N. J.

Parsonsit: $2PbO,P_2O_5,UO_3,H_2O$ Kasolo (Katanga, Kongo) im Chalkolith. — *Phönicit:* $Pb_3Cr_2O_9$. — *Platynit:* Bi_2Se_2,PbS. Falun. — *Plumbojarosit:* S. Bleijarosit. — *Plumbonakrit:* $2PbO.Pb(OH)_2,PbCO_3$. Wanlockhead (Schottland). — *Plumbostannit:* $Sn_2Pb_2(Zn,Fe)_2Sb_2S_{11}$. Bezirk Moho, (Provinz Huancané, Peru). — *Pyrobenolit:* $7MnO,4PbO,2V_2O_5,3H_2O$. Långbanshyttan.

Quirogit: Im wesentlichen $Pb_{22}Sb_6S_{32}$. Sierra Almagrera, Provinz Palmeria.

Stasit: $4PbO,3P_2O_5,8UO_3,12H_2O$. Kasolo (Katanga, belg. Kongo).

Trigonit: $MnPb_3H(AsO_3)_3$. Långbanshyttan.

Vanadinit: $PbCl_2,3Pb_3(VO_4)_2$. Ozieri (Sardinien). — *Vegasit:* $Pb-Fe^{II}$-Hydroxyd. Boss-Grube (Clark Co., Yellow Pine-Bezirk, Nevada).

Weibullit: $2PbS,Bi_4S_3Se_3$. Falun. — *Wiltshireit:* Wahrscheinlich ein Sulfarsenit; identisch mit Rathit?. — *Wismutplagionit:* $5PbS,4Bi_2S_3$. Wickes, Jefferson Co.

β) Bleiglanz im besonderen. — In Asien. — Zu S. 12, Z. 5 im 3. Absatz (Altai). — Von den Gruben Tschudak und Syrjanowskij. P. Pilipenko (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, 1113; *N. Jahrb. Miner.* **1912**, I, 390).

In Europa. — Zu S. 13, Z. 28 v. o. (Elsaß-Lothringen). — Von der Grube „Gabe Gottes". V. Dürrfeld (*Mitt. geol. Landesanst. Els.-Lothr.* 7, (1910), H. 3, 294; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, II, 33).

Zu S. 13, Z. 21 v. u. (Harz). — Formveränderung der Gänge beim Durchqueren der Ruscheln. F. Beyschlag (*Z. prakt. Geol.* 27, (1919) 1).

Zu S. 16, Ende des 1. Absatzes. — *Elba*, Rondo. K. Emisch (*Z. prakt. Geol.* **13**, (1905) 141).

Zu S. 17, Z. 4 im 2. Absatz (Böhmen). — Sn und Ag in dem von Přibram. A. Hofmann (*Oest. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, (1906) Nr. 10; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, I, 401).

Zu S. 17, Z. 27 im 2. Absatz (Tirol). — Ober-Inntal, Rabenstein im Sarntal. M. v. Isser (*Bergbau u. Hütte* **5**, 91; *C.-B.* **1919**, IV, 608).

Zu S. 18, Ende des 4. Absatzes (Schweden). — Von Uskela mit viel (0.74%) Ag. L. H. Borgström (*Geol. Fören.* **32**, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, II, 36).

Zu S. 19, nach dem 2. Absatz. — Türkei (europäische und asiatische). C. Doelter (*Mont. Rdsch.* **8**, (1916) 217).

γ) Lagerstätten des Bleiglanzes. — Auf S. 19 bis 21 ist unter den angegebenen Orten einzufügen:

Europa. Deutschland: Bergbau auf Erze und Gewinnung von Pb in Preußen 1912 bis 1920. (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 176). — *Schlesien:* Bennisch. F. Kretschmer (*Z. prakt. Geol.* 25, 117, 127; *C.-B* **1917**, II, 826). — *Rheinland* und *Westfalen*: Aachen, F. Klockmann (*Met. Erz* **10**, (1913) 686), und Nordrand der Eifel. J. Beyschlag (*Z. prakt. Geol.* **27**, 53; *C.-B.* **1919**, III, 515). — Oesterreich-Ungarn. *Tirol*: Obernberg bei Gries am Brenner. Canaval (*Z. prakt. Geol.* **21**, (1913) 293). — England: B. der Gänge Großbritanniens. A. M. Finlayson (*Quart. J. Geol. Soc.* **66**, 299; *C.-B.* **1913**, II, 898). — Spanien: Wichtigste Bezirke. F. Römer (*Met. Erz* **12**, (1915) 364). — Bulgarien: Berg Izremec bei Lakatnik. L. Waagen (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 131).

Amerika. Vereinigte Staaten: Covada-Gebiet, Washington. (*Min. World* **1910**, 367). Massachusetts, Newburyport. C. H. Clapp u. W. G. Ball (*Econ. Geol.* **1909**, 239). Colorado. Lakes (*Min. World* **1909**, I, 977). — Argentinien: Mahuida. S. Michaelis (*Z. prakt. Geol.* **17**, (1909) 413).

Zu S. 22, nach dem 3. Absatz. — Afrika. Tunis. H. Arlt (*Glückauf* **49**, (1913) 1169).

c) *Verbreitung des Bleis und Produktion.* — Zu S. 22, Ende des 4. Absatzes. — Die Erdkruste hat 0.0005% Pb, Vernadsky, 0.000042 At.-%. A. E. Fersmann (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 367).

Zu S. 22, Ende des vorletzten Absatzes. — Hüttenerzeugung der Welt in Millionen kg (1000 t) nach Metallgesellschaft, Metallbank u. Metallurgische Ges. A.-G. (*Statist. Zusammenst.* 22, (1921) 5; **23**, (1922) 5; **24**, (1923) 5):

Welthüttenerzeugung von Blei in Mill. kg (1000 t).

Länder:	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922
Spanien	189.9	232.6	198.8	143.5	171.5	147.4	173.0	169.7	125.7	175.2	135.9	110.0
Deuschland	164.4	176.6	188.0	180.3	121.7	106.8	86.2	74.6	51.3	59.0	75.0	72.0
Belgien	44.3	51.2	50.8	45.6	16.7	15.6	22.7	20.0	4.2	16.0	20.0	35.0
Großbritannien	26.0	29.2	30.4	38.9	27.1	21.6	12.2	12.3	13.1	11.1	10.0	12.0
Frankreich	23.6	31.1	28.0	29.6	14.5	24.3	21.2	12.8	10.9	12.0	13.0	14.0
Oesterreich-Ungarn	19.6	21.4	24.1	32 0	34.5	36.5	34.4	33.0	1.8	4.0	4.3	3.4
Italien	16.7	21.5	21.7	20.5	21.8	24.4	16.2	18.5	16.5	15.9	11.5	10.5
Griechenland	14.3	14.5	18.4	20.7	11.6	9.4	1.4	4.1	3.8	4.0	5.6	4.7
Uebriges Europa	2.1	2.1	2.2	2.4	2.7	2.9	3.7	2.7	0.8	0.8	0.8	13.0
Europa	500.9	580.2	562.4	513.5	422.1	388.9	371.0	347.7	228.1	298.0	276.1	274.6
Türkei (asiatische)	12.4	12.5	13.9	1.1	1.1	1.1	3.0	3.3	1.5	1.0	8.3	3.1
Japan	4.2	3.6	3.8	4.6	4.8	11.4	15.8	10.7	5.7	4.2	6.8	8.0
Indien (Burma)			6.5	11.3	7.8	12.4	18.9	21.4	20.7	26.7	33.7	39.8
Asien	16.6	16.1	24.2	17.0	13.7	24.9	37.7	35.4	27.9	31.9	48.8	50.9
Rhodesia					0.5	1.4	4.3	10.3	11.4	14.0	17.2	20.8
Tunis		2.9			2.0	6.0	10.0	16.5	10.3	11.4	15.2	13.2
Uebriges Afrika		1.1	0.6	0.5	0.6	0.8	0.3	0.1	1.1	0.9	0.7	1.0
Afrika		4.0	0.6	0.5	3.1	8.2	14.6	26.9	22.8	26.3	33.1	35.0
Vereinigte Staaten	377.9	387.3	407.9	491.8	495.9	546.4	540.0	530.3	392.0	440.2	358.3	449.6
Mexiko	124.6	108.0	55.5	28.0	55.0	22.0	52.9	88.7	78.6	84.2	60.5	120.8
Canada	10.7	16.3	17.1	19.9	21.0	18.8	14.8	19.9	19.9	17.0	31.2	42.8
Argentinien				1.1	1.5	1.6	2.7	3.4	4.0	3.5	2.5	3.6
Uebriges Südamerika	2.5	2.3	2.5	1.8	2.7	2.3	1.4	1.3	2.6	2.8	1.2	2.3
Amerika	515.7	513.9	483.0	542.6	576.1	591.1	611.8	643.6	497.1	547.7	453.7	619.1
Australien	98.9	103.7	115.6	108.9	134.6	140.5	150.2	169.4	84.1	6.1	56.6	104.4
Welterzeugung	1132.1	1217.9	1185.8	1182.5	1149.6	1153.6	1185.3	1223.0	860.0	910.0	868.3	1084.0
Wert der Erzeugung in Millionen Dollars	111.3	120.0	114.2	100.7	117.3	174.3	229.6	199.9	109.1	159.6	86.9	136.7

B. *Sonstige Vorkommen.* a) *In anderen Mineralien.* — Zu S. 22, Z. 2 im letzten Absatz. — In manchen Mineralien Gemenge von gewöhnlichem und Radioblei. Z. B. im Samarskit 97 : 3 %. A. L. DAVIS (*J. Phys. Chem.* 22, (1918) 631). 0.6 % Pb im Betafit von Madagaskar als Endprod. des U-At.-Zerfalls. MUGUET (*Compt. rend.* 174, (1922) 172). — Pechblende von Joachimsthal, D. 7.15 bis 7.41, mit 4.67 (4.63) % PbO. A. BECKER u. P. JANNASCH (*Jahrb. Rad.* 12, (1915) 1; *C.-B.* 1915, II, 40; 1916, I, 581).

Zu S. 22, Z. 3 v. u. — Zinkdibraunit aus Olkusch, D.[15] 4.63, mit 0.54 % PbO u. 6.89 PbO_2. K. NENADKEWITSCH (*Trav. musée géol. Pierre le Grand* 5, (?) 37; *N. Jahrb. Miner.* 1914, II, 364). — Bergkreide, die als Zusatz zu Viehfutter tödlich wirkte, bestand zu $^3/_4$ aus $Pb(OH)_2,6PbCO_3,H_2O$. R. KRŽIŽAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* 8, 173; *C.-B.* 1905, I, 1571).

b) *In Industrieprodukten.* — Zu S. 23, Z. 1 im vorletzten Absatz. — S. a. S. 151 ff.

Zu S. 23, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Alte gallische, mit Cu und Fe gefärbte Emails enthalten nach RENAULT 14 % PbO, nach H. DE FONTENAY 28.30. V. MICAULT (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 83).

Zu S. 23, Z. 9 im vorletzten Absatz. — Immer in der Glasur der für chem. Zwecke bestimmten Porzellanschalen und Tiegel. G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar.* 37, 352; *C.-B.* 1904, II, 571). In glasierten Thongeschirren. K. ENDER (*Ueber den Bleigehalt glasierter Thongeschirre, Dissert., Tübingen* 1915). [S. a. S. 152, 153.]

Zu S. 23, Z. 9 v. u. im vorletzten Absatz. — In Zinnfolien gegen 2 %. A. SEYDA (*Z. öffentl. Chem.* 3, (1897) 364). In den Zinnköpfen der Syphons. Diese dürfen in Deutschland 1 %, in Frankreich 10 % Pb enthalten. Pariser wiesen bis 40 % auf. A. BARILLÉ (*Compt. rend.* 153, (1911) 351). 28 bis 48 % Pb in der Verzinnung der innern Wände von kupfernen „Wasserschiffen" und in dem zum Abdichten der Falzstellen benutzten Lot. F. M. LITTERSCHEID (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 23, (1912) 440). — Verschiedentlich in Hautpflegemitteln, sehr häufig in Zahnpasten (bis 1 %), aus den Tuben. JUNKER (*Pharm. C.-H.* 62, (1921) 271). In Präparaten aus verzinnten Pb-Tuben. K. NEUKAM (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 301).

Zu S. 23, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — In $CaHPO_4$ 200 bis 2000 T. auf 1 Mill. N. T. FOX (*Analyst* 47, (1922) 468). Im basischen Wismutnitrat bis 1 % Pb, A. CARNOT (*Compt. rend.* 86, (1878) 718); in Proben aus neun Fabriken höchstens 0.1 %. A. RICHE (*Compt. rend.* 86, (1878) 1502). ZnO des Handels für pharmazeutische Zwecke meist mit 0.1 bis 0.5 % Pb, CH. H. LA WALL (*Am. J. Pharm.* 89, (1917) 353); tauchte in den Vereinigten Staaten kurz nach Kriegsbeginn auf. W. D. COLLINS u. W. F. CLARKE (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 138). — In Pt-Spitzen von Blitzableitern 10 bis 12 %. S. DE LUCA (*Compt. rend.* 82, (1876) 1187).

Zu S. 23, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Im Cassiaöl des Handels meist 0.04 bis 0.06 %. O. F. LUBATTI (*J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) 36). — Stearinkerzen enthielten 0.27 bis 0.80 % Blei. E. RIETER (*Mitt. Lebensm. u. Hyg. Schweiz. Gesundh.* 3, 11; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 254). — In gefärbten Papieren. CHARCOT u. YVON. [Siehe S. 154; vgl. a. S. 151.]

Zu S. 23, Ende des vorletzten Absatzes. — Rote Oblaten (20 Stck.) enthielten nach C. REINHART durchschnittlich 9 % Mennige. A. VOGEL (*Rep. Pharm.* [2] 22, (1873) 394).

c) *In Nahrungs- und Genußmitteln.* — Gleich hier hinter füge auf S. 23, Z. 3 v. u. an: — S. a. S. 93, 151, 153 und Nachträge. — In Nahrungsmitteln: R. ROTH (*Umschau* 1916, 366). Von Natur aus in zahlreichen pflanzlichen Nahrungs- und Genußmitteln. A. CUTOLO (*Boll. Chim. Farm.* 53, (1914) 692). In Brot aus einem Backofen, der durch Holz mit Bleiweißanstrich geheizt war. L. STEFANOWICZ (*Wien. klin. Wchschr.* 29, (1916) 1531). In Kindermehlen durch den Weinsteinersatz ($CaHPO_4$) [s. oben]. FOX. Thee enthielt 1.85 bis 3.82 % Pb aus beigemengten Stückchen Stanniol mit 84.4 % Pb. Ein erheblicher Teil des Pb oder fast die ganze Menge kann in die Aufgüsse übergehen. F. WIRTHLE u. K. AMBERGER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 44, 89; *C.-B.* 1922, IV, 1020). In Pflaumenmus (9 Proben) 0.033 bis 0.104 g Pb auf 100 g. M. KLOSTERMANN u. K. SCHOLTA (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 33, (1907) 304).

Zu S. 23, letzte Zeile. — Bleigehalt von Oelsardinen in innen verlöteten Büchsen. P. CARLES (*Ann. Fals.* 10, (1917) 484; *C.-B.* 1918, I, 852). In Speiseöl, das in einem innen mit Pb-Sb überzogenen Eisenbehälter verschickt worden war, in der Trübung 0.72 % PbO. P. SCHINDLER (*Z. öffentl. Chem.* 19, (1913) 132). Bis 0.475 % Pb in den obern Schichten von Senf, der in Töpfen mit Metalldeckel (etwa 93 % Pb) aufbewahrt worden war. E. SPAETH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 18, (1909) 650; *C.-B.* 1910, I, 500).

Zu S. 24, Z. 2 v. o. — In der Milch bis 0.08 ‰ nach Kochen in Flaschen aus Kristallglas, bis 0.20 ‰ nach Kochen in irdenen Gefäßen. A. F. CANELLI (*Riv. clin. pediatr.* 18, (1920) 473; *C.-B.* 1921, II, 231).

Zu S. 24, Ende des ersten Absatzes. — Von Bleiarsenat auf den Trauben (1.68 mg auf 1 kg) geht keine Spur in den Wein. L. MOREAU u. E. VINET (*Compt. rend.* 150, 787; *C.-B.* 1910, I, 1801). — $PbCrO_4$ in gefärbtem Zuckerwerk. H. ROOS (*C.-B.* 1889, II, 982). —

Schnupftabak, der in Folie mit 89 % Pb eingewickelt war, enthielt etwa 1.75 bis 1.9 %. STADLER (*Correspondenzbl. Schw. Aerzte* **1912**, Nr. 5; *Schweiz. Wchschr. Pharm.* **50**, 202; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) II, 316). [S. a. S. 152.]

d) *Im Boden und im Wasser.* — Zu S. 24, Z. 1 im 2. Absatz. — Ueber die Zuführung zum Boden durch Pb-Röhren usw. s. S. 108 und 827.

Zu S. 24, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. — In den Quellen von Beaucens (Hochpyrenäen). F. GARRIGOU (*Compt. rend.* **161**, (1915) 144). In der Quelle Alexandro-Jormolow von Pjotigorsk im Kaukasus 0.000011 g PbO/l. E. CARSTENS (*Ber. Sitz. russ. Aerzte* **1910**; *C.-B.* **1912**, II, 59). In Quellen bei Joplin (Miss.) Spuren. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, (1892) 418). Im Sinter des Nauheimer Sprudels 0.54 bis 0.65 % PbO. L. DEDE (*Z. anal. Chem.* **62**, (1923) 342). — Ueber Pb im Flußwasser s. S. 151 u. 835. — Im Leitungswasser [s. a. S. 99 u. 827] namentlich in den obern Stockwerken. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* **80**, (1913) 62). — Möglichkeit des V. in künstlichem Mineralwasser s. S. 98 u. 826.

e) *In den Pflanzen.* — In Rübenblättern nach Ueberschwemmung der Aecker durch bleihaltiges W. (*C.-B. Zuckerind.* **24**, (1915) 110). — Die Haut der Weinbeeren und die Hefe enthielten in einigen Fällen Pb, wenn die Reben mit Bleiarsenat behandelt worden waren. F. MUTTELET u. F. TOUPLAIN (*Ann. Fals.* **5**, 9; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) II, 222). Verschwindet nach dem Bespritzen der Bäume und Sträucher mit Schutzmitteln allmählich aus den Früchten. G. SONNTAG (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **49**, (1914) 502). [S. a. S. 674.]

f) *In den Tieren.* — Zu S. 24, Z. 1 im letzten Absatz. — Ueber das V. nach Vergiftungen s. S. 150 ff. u. 835.

Zu S. 24, Z. 9 v. u. — Im Blut eines Saturnisten 0.0107 ‰ Blei. G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] **7**, (1913) 26).

IV. Bildung und Darstellung. A. *Im Kleinen.* a) *Auf elektrolytischem Wege.* — Zu S. 25, Z. 3 v. u. — Elektrolyse von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit 31.5 % Pb oder besser von $PbCl_2$ mit 4 % Pb bei abgeschlossenem oder beschränktem Luftzutritt. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 425).

b) *Auf andere Weise.* α) *Aus Bleioxyd.* — Zu S. 26, Z. 24 v. u. — 7[a]. Aus PbO durch Ca, F. M. PERKIN (*Trans. Faraday Soc.* **3**, (1908) 115), weniger gut durch CaH_2 bei heller Rotglut unter Rühren. F. M. PERKIN u. L. PRATT (182).

Zu S. 26, Z. 10 v. u. (Darst. 13.). — H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 874).

δ) *Aus Bleisulfid.* — Zu S. 27, Z. 3 im vorletzten Absatz. — 1[a]. Durch Ca, PERKIN, in viel schlechterer Ausbeute [s. PbS, S. 286] durch CaH_2. PERKIN u. PRATT (183).

Zu S. 27, Z. 6 im vorletzten Absatz, Darst. 2. — Bei 7.5 und 10 g Al auf 100 g PbS (2 At. : 3 Mol. und 1 : 1) in etwa ber. Ausbeute (83 und 82 g), frei von Al und S. N. PARRAVANO u. P. AGOSTINI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 113).

Zu S. 27, Ende des vorletzten Absatzes. — 9. Durch CaC_2 im el. Ofen. GELMUYDEN (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1026). [S. a. (Gemenge von CaO und C) bei der Gewinnung im Großen, S. 801.]

ε) *Aus Bleicarbonat und organischen Verbindungen.* — So lies auf S. 28 im Anfang des vorletzten Absatzes.

Zu S. 28, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz, Darst. 2. — Man behandelt die Lsg. von 365 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 1.5 l W. 100 Stdn. bei 40° bis 50° mit Streifen reiner Pb-Folie, filtriert in einen schwachen Ueberschuß 10 %iger H_2SO_4, wäscht, digeriert mit überschüssiger amkal. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., wäscht, saugt ab, trocknet, schm. mit KCN im hessischen Tiegel, schm. um und gießt. J. L. SAMMIS (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 619).

Zu S. 28, Schluß des vorletzten Absatzes. — Aus Bleiformamid. Man schüttelt $Pb(NO_3)_2$ (nicht $PbCl_2$) mit Formamid, saugt das aus der trüben Fl. reichlich ausfallende $Pb(H.CO.NH)_2$ ab, trocknet und erhitzt im luftleeren Röhrchen auf 200°. RÖHLER (433).

Auf S. 28 füge vor dem letzten Absatz ein:

c) *Reinigung.* — Ist im Hochvakuum wegen des niedrigen Schmp. nicht völlig zu entgasen. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* **5**, (1921) 257).

B. *Gewinnung des Bleis im Großen.* — Zu S. 29, Ende des 1. Absatzes. — Zusammenfassende Berichte über Neuerungen: H. K. PICARD (*Chem. Trade J.* **64**, (1919) 475); D. A. LYON u. O. R. RALSTON (*Innovotions in the Metallurgy of Lead, Bull.* 157, (1918) *U. S. Bur. Mines*); für je ein Jahr im Glückauf (B. NEUMANN), *Eng. Min. J.* (H. O. HOFMAN), *Min. Resources;* über elektrometallurgische Verff.: F. PETERS (*Glückauf* **45**, (1909) 554; **51**, (1915) 1190, 1215; **55**, (1919) 796). Gewinnung im Harz: HAHN (*Eng. Min. J.* **91**, (1911) 1106). — Berechnungen: J. W. RICHARDS (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 8, 63). — Tempp. in den Oefen: G. H. CLEVENGER (*Met. Chem. Engng.* **11**, (1913) 447; *Met. Erz* **10**, (1912/13) 987). — Ausbringen an Werk- und Reinblei: K. FRIEDRICH (*Met. Erz* **16**, (1919) 21). — Aufbereitung der Erze z. B. O. PÜTZ (*Met. Erz* **10**, (1912/13) 41).

B.[1] *Gewinnung von Werkblei.* a) *Aus Bleiglanz.* a[2]) *Die Röstreaktionsarbeit.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 29, Z. 5 im 3. Absatz. — Ausführliches über den Chemismus der Vorgänge s. S. 282, 306.

Zu S. 29, Ende des 3. Absatzes. — Steht der Arbeit im el. Ofen [S. 801, 805] nach. HULDT.

γ) *In Herdöfen.* — Zu S. 31, Z. 8 im 3. Absatz. — Neueres Arbeiten in mech. betriebenen schottischen Herdöfen: W. E. NEWMAN (*Eng. Min. J.* **106**, (1918) 101). Ofen mit gedrehtem Herde. A. ST. MOSES (*D. R.-P.* 317903, 15. 2. 1916; *C.-B.* **1920**, II, 336).

a[3]) *Die Röstreduktionsarbeit.* β) *Das Rösten.* β[1]) *Allgemeines.* — Zu S. 32, Ende des 2. Absatzes. — Einige Fortschritte: G. KROUPA (*Oest. Z. Berg-Hüttenw.* **60**, (1912) 513, 539). S. a. FRIEDRICH.

β[3]) *Verblaseverfahren.* — Zu S. 33, Z. 12 im 2. Absatz. — Ein Teil des SiO_2 kann durch Fe_2O_3 ersetzt werden. W. SCHÜTZ (*Metall.* 8, (1911) 228). Man nimmt ein Gemenge von gekörnter Schlacke und Eisenstein. G. RIGG (*Ind. Austral. a. Min. Hand.* **62**, 597; *Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 518; *C.-B.* **1921**, II, 21).

Zu S. 33, Z. 14 v. u. — Ueber das Verf. von HUNTINGTON-HEBERLEIN und seine (ältern) Abänderungen s. MOSLARD (*Monit. scient.* [4] **20**, (1906) II, 789) [besonders Verf. von LOTTI (*D. R.-P.* 169494)], F. CHAINE (*Monit. scient.* [4] **21**, (1907) I, 102); B. NEUMANN (*Glückauf* **44**, (1908) 1631); C. O. BANNISTER (*Inst. Min. Met., Bull.* **89**; *Mines Min.* **32**, (1912) 607; *J. Soc. Chem. Ind.* **31**, (1912) 285; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) II, 387).

Zu S. 33, Z. 10 v. u. — Sulfatierendes Vorrösten ist bei Ggw. von ZnS zu empfehlen. Dann verbraucht die Zers. von 1% Sulfat-S die durch Verbrennen von 1% Sulfid-S frei werdende Wärme, sodaß man Beschickungen mit höherm Gehalt an Sulfid-S verblasen kann. Ggw. von ZnS und $BaSO_4$ ist vorteilhaft. ZnS begünstigt die Entschwefelung wohl deshalb, weil es später sintert als PbS. $BaSO_4$ bindet beim Abrösten einen Teil des S und hindert bei enger Verwachsung ein Zusammenschm. der Sulfidteilchen, sodaß basischer Zuschlag unnötig wird. C. DÖRSCHEL (*Met. Erz* **19**, (1922) 29, 57). Rösten in zwei Stufen in Port Pirie. RIGG. Will man H_2SO_4 erzeugen (Reinigung der Röstgase von Flugstaub in Sägemehlfiltern), so wird nach SCHLIPPENBACH zweckmäßig im Drehofen vorgeröstet. GOLDMANN (*Met. Erz* **16**, (1919) 41).

Zu S. 35, Z. 3 v. o. — Die zur Umsetzung von $CaSO_4$ zu $CaSiO_3$ (10 bis 13% CaO im Röstgut) nötige Wärme kann durch die Verbrennung des überschüssigen PbS nur zum Teil geliefert werden. Der Rest muß durch Zuschlag von FeS_2 gewonnen werden. $BaSO_4$ wird zum Unterschied von $CaSO_4$ erst bei einer Temp. (1100° bis 1200° gegen 1000° bis 1100°) zers., bei der sich PbS schon zu stark verflüchtigt. SCHÜTZ.

Zu S. 37, Ende des 1. Absatzes. — Arbeitsweise in Oberschlesien. HAHN (*Eng. Min. J.* **89**, (1910) 1111). Betrieb in Cockle Creek mit H_2SO_4-Darst. (*Eng. Min. J.* **108**, (1919) 394; *C.-B.* **1920**, II, 71). Ofenbau: W. K. MALLETTE (*Chem. Met. Engng.* **21**, (1919) 67). — Besser als die S. 33 erwähnten Verff. ist das von DWIGHT-LLOYD [vgl. DWIGHT (*8. Intern. Kongr. angew. Chem.*; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1184)], bei dem eine dünne Lage Beschickung in völliger Ruhe ohne Unterbrechung gesintert und mit durchgesaugtem (statt durchgepreßtem) Wind oxydiert wird. Wichtig ist die zweckmäßige Durchbildung der Sintermaschine. R. WÜSTER (*Glückauf* **57**, (1921) 69, 93). [S. a. die Abänderung nach SCHLIPPENBACH oben.] Sinterungsmaschine auf der Bunker Hill-Anlage: C. T. RICE (*Eng. Min. J.* **106**, (1918) 649). Man bewegt Erzträger mit rostartigem Boden über eine Saugkammer nach einer Ent-

zündungsstelle und preßt, wenn die Röstung an der Oberfläche begonnen hat, durch die Masse von oben nach unten einen Luft- oder Gasstrom. F. Bennitt (*D. R.-P.* 204082 (1907)). Dabei kann die Erzträgerfläche in viele einzeln kippbare Abteilungen zerlegt sein, die auf einer gemeinsamen Tragvorrichtung sich stets in derselben wagerechten Ebene bewegen. Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G. (*Zus.-P.* 302960 (1914)).

γ) *Die Reduktionsarbeit oder das Schmelzen.* — Zu S. 38, Ende des 2. Absatzes. — Dawson mischt das Röstgut mit glühender Kohle bei Luftabschluß und erhitzt auf 760° bis 815°. C. A. Dinsmore (*Min. World* **34**, (1911) 691; *Rev. Mét.* 8, (1911) Extr. 760). — Durch die Düsen wird so viel Kohlenstaub eingeblasen, daß CO_2 entsteht. E. H. Hamilton für United States Smelting, Refining & Mining Co. (*Am. P.* 1404714, 2. 7. 1919). Betriebsergebnisse: E. H. Hamilton (*Min. Met.* **1922**, 25).

a[4]) *Entschwefeln durch Verschmelzen.* a[4, a]) *Die eigentliche Niederschlagsarbeit.* — So lies auf S. 38, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 38, Z. 2 v. u. — Zusatz von CaO drückt die Ausbeute an Pb herab. $CaSO_4$ wirkt sehr nachteilig, $BaSO_4$ weit weniger. Menzel.

Zu S. 39, Ende des 2. Absatzes. — Bleiglanz wird in geschm. Al eingetragen. L. Devaucelle (*Franz. P.* 532389, 4. 9. 1920). [S. dazu S. 27, Darst. 2. unter δ).] — Man entschwefelt mit Alkali- oder Erdalkalimetall im Entstehungszustande. Auerbach. [Weiteres s. unter c[1]), S. 802.]

Auf S. 39 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

a[4, b]) *Andere Verfahren.* — Verschm. mit CaO und Kohle, W. Menzel (*Met. Erz* **10**, (1913) 193) [s. a. S. 286], mit CaC_2 unter Beförderung der Rk. durch Alkali- oder Erdalkalichlorid [s. a. im Abschnitt d)]. R. v. Zelewski (*D. R.-P.* 256083, 19. 5. 1912). — Vorteilhaft ist der el. Ofen [s. a. im Abschnitt b)] weil jedes Gut verarbeitet und praktisch das gesamte Pb gewonnen werden kann, wenn man so hoch erhitzt, daß Beschickung und Schlacken völlig schm. und das Pb teils fl. teils dampfförmig abgetrieben wird. Sv. Huldt (*D. R.-P.* 325897, 9. 2. 1918; *Oest. P.* 82559, 15. 2. 1918; Prior. 10. 3. 1917). Im ununterbrochen arbeitenden el. Ofen unter gesondertem Absaugen der vor der Reduktion sich entwickelnden Gase. Helfenstein-Elektro-Ofen-Ges. m. b. H. (*D. R.-P.* 297872, 18. 2. 1914; Prior. 18. 2. 1913). — Entschweflung durch schm. Alkalihydroxyde. Asbeck. [Weiteres s. in den Abschnitten d) u. B.[2], S. 804 u. 806.]

a[6]) *Elektrodische Verarbeitung von Bleiglanz.* — Der Abschnitt auf S. 39, 1. u. 2. Absatz v. u. ist als c[2]) zum Abschnitt c) auf S. 41 und 803 zu bringen.

b) *Verarbeitung komplexer sulfidischer Zink-Blei-Erze.* — Zu S. 40, Z. 2 v. o. — Eingehende Angaben bei F. Peters (*Muspratts Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig **1918**, IX, 1405 ff.)

Zu S. 40, Z. 8 v. o. — Bei armen Beschickungen im Hochofen muß vor allem das Eingehen des Pb in die Schlacke beschränkt werden. C. Offerhaus (*Met. Erz* 18, (1921) 591; **19**, (1922) 19). — 1. Wird die Röstrk. in Ggw. von Reduktionsmitteln im el. Ofen ausgeführt, so läßt sich Cu von Pb und sich verflüchtigendem Zn und im Flugstaub Pb von Zn durch Laugen trennen. W. Borchers u. W. Menzel (*D. R.-P.* 275904, 29. 7. 1913). — 1.[a] — Nun folgt Z. 8 ff. von S. 40.

Zu S. 40, Ende von Verf. 2. — Das Verf. von Ellershausen auch bei E. Villejean (*J. Pharm. Chim.* [6] **13**, 97; *C.-B.* **1901**, I, 596).

Zu S. 40, nach Verf. 4. — 4.[a] Einw. von SO_3, frei oder gel. in H_2SO_4. Ph. A. Mackay (*D. R.-P.* 340423, 31. 8. 1920).

Zu S. 40, nach Verf. 6. — 6.[a] Zn und Ag enthaltende Erze behandelt man mit chlorierendem Gas unter Luftabschluß bei 450° bis 600°, sodaß ZnS unangegriffen bleibt. Amalgamated Zinc (de Bavay's) Ltd. (*Engl. P.*

159135, 11. 2. 1921). Man röstet mit einem Halogenid in oxydierender feuchter Atm. zwischen 400° und 500°, sodaß der größte Teil des ZnS nicht angegriffen wird, und laugt mit h. NaCl-Lsg. Ist die Menge des Pb erheblich, so wird es vorher mit HCl oder H_2SO_4 enthaltender h. NaCl-Lsg. entfernt. E. F. Elmore (*Engl. P.* 162026, 18. 12. 1919). — 6.[b] Man behandelt mit SCl_2 unter 500° (z. B. 50° bis 150°, 200°), wobei ZnS unangegriffen bleibt, laugt mit h. W. oder h. $ZnCl_2$-Lsg. und elektrolysiert. E. A. Ashcroft (*Engl. P.* 200701, 14. 7. 1922).

Zu S. 41, Z. 25 v. o. — 13. Man führt ein Gemenge von Erz (oder Schlacke) und Brennstoff am Boden eines Drehofens entlang und läßt ihm entgegen die Heizgase mit überschüssiger Luft strömen. Pb und Zn entweichen (am besten in 2 hinter einander liegenden Räumen) als Rauch. E. Dedolph (*D. R.-P.* 252195, 23. 7. 1910; Priorität 4. 11. 1909). Man arbeitet bei möglichst hoher Temp. (wozu die Beschickung so gattiert wird, daß sie nicht schm., sondern nur sintert) in reduzierender Atm. Metallbank u. Metall.-Ges. A.-G. (*Zus.-P.* 290013, 8. 10. 1913). — Nun folgt der übrige Text auf S. 41 unter 13.

Zu S. 41, Ende des 1. Absatzes. — 16. Man formt aus dem Gemenge des möglichst vollständig abgerösteten Erzes mit C oder Fe Preßlinge, reduziert im Flammofen mit Gasfeuerung durch strahlende Wärme bei 950° bis 1180° und erhitzt zuletzt unmittelbar, um ZnO zu verflüchtigen. W. Witter (*D. R.-P.* 232097, 17. 9. 1908; 240365, 19. 10. 1909). — 17. Scheidung des Pb vom Zn aus den Dämpfen durch Verdichten des erstern vor der Zn-Vorlage. The New Delaville Spelter Co. Ltd. u. E. H. Shortman (*D. R.-P.* 261187, 3. 12. 1907; Prior. 26. 3. 1907); durch Anbringen einer in den Dampfstrom ragenden Abstreichwand vor dem Verdichtungsraum. K. Recke (*D. R.-P.* 325972, 23. 10. 1917). Das Pb wird an Bestandteile gebunden, die aus Sulfaten, Carbonaten, Oxyden, Carbiden oder ihren Gemengen beim Erhitzen frei werden. K. Recke (*D. R.-P.* 325971, 21. 10. 1917).

c) *Verarbeitung von Bleiglanz oder komplexen sulfidischen Zn-Pb-Erzen auf andere Weise.* c[1]) *Auf schmelzflüssigem Wege.* — So lies auf S. 41, Z. 1 u. 2 im letzten Absatz.

Zu S. 41, Z. 4 im letzten Absatz. — In dem vorteilhaft $PbCl_2$ enthaltenden und bei 500° schm. Bade ist Bleiglanz oder Bleistein Anode, geschm. Pb Kathode. Stromdichte an der Anode 45 bis 120 Amp./qdm. Stromausbeute 88 bis 94%; Das Zn sammelt sich im Elektrolyten an. E. F. Kern (*Am. P.* 885761, 1. 9. 1906; *Electrochem. Ind.* 6, (1908) 257). — 1.[a] Man schm. Pb-Zn-Ag-Erze mit $ZnCl_2$ oder seinen Doppelsalzen und gießt in Wasser. E. Langguth (*D. R.-P.* 273483, 5. 4. 1913); erzeugt [vgl. Verf. 6. unter b) auf S. 40] durch geschm. Metallchloride Bleisulfidchlorid, trennt und elektrolysiert es. E. A. Ashcroft (*D. R.-P.* 250309, 9. 4. 1910). Man erhitzt sulfidische Mischerze (mit Ag) im geschlossenen Ofen mit $ZnCl_2$, zieht $PbCl_2$ mit 3 bis 4% $ZnCl_2$ enthaltender konz. NaCl-Lsg. aus, krist. es um und schm. in $ZnCl_2$ bei Ggw. von geschm. Pb und Zn. Amalgamated Zinc (De Bavay's) Ltd. u. S. Ganelin (*Engl. P.* 135968, 12. 12. 1918).

Zu S. 41, Z. 7 im letzten Absatz (Darst. 2.). — Man elektrolysiert geschm. Alkali- oder Erdalkalichloride und läßt das frei gemachte Metall, das sich mit dem Pb der Bodenschicht legiert, durch diese in die Kammer mit dem sulfidischen Erz treten. Das Alkali- oder Erdalkalimetall wird aus der Sulfidschmelze durch Elektrolyse wieder gewonnen. A. S. Auerbach (*Am. P.* 941904, erteilt 30. 11. 1909; *Eng. Min. J.* 89, (1910) 715). — 2.[a] Durch Erhitzen mit NaCl läßt sich, wenn auch schwieriger als bei oxydischen Erzen [s. Abschnitt d), S. 804] $PbCl_2$ verflüchtigen. O. C. Ralston, C. E. Williams, M. J. Udy

u. G. J. Holt (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.*, August **1917**; *Chem. Met. Engng.* **17**, (1917) 437; *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1180).

c[2]) *Auf nassem Wege.* — So lies nach Darst. 4. auf S. 41, letzte Zeile und füge gleich an: — S. a. Peters (*Muspratt* 1634 ff.). — 1. Lösen von Zn durch k. verd. H_2SO_4. J. de Coppet (*D. R.-P.* 246973, 27. 8. 1910). Man behandelt mit H_2SO_4 allein oder im Gemenge mit Alkalichloriden (in letzterm Falle auch mit $NaHSO_4$) so, daß ZnS im wesentlichen unangegriffen bleibt. F. E. Elmore (*D. R.-P.* 343345, 12. 6. 1920; Prior. 3. 5. 1917). ZnS wird ebenfalls gel. R. Gahl (*Eng. Min. J.* **115**, (1923) 119). $PbSO_4$ wird durch das Na_2SO_4, das aus der Lauge bei 0° abgeschieden ist, gegebenenfalls stufenweise erzeugt. F. E. Elmore (*D. R.-P.* 343076, 12. 6. 1920). — 2. Erhitzen des unfühlbaren Erzpulvers mit H_2SO_4 und HNO_3 enthaltender $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. G. de Bechi (*D. R.-P.* 266219, 12. 3. 1913). — 3. Man läßt die durch beschränktes Erhitzen mit starker HCl erhaltene, im wesentlichen Pb aufweisende Lsg. krist. und wäscht durch k. W. die überschüssige Säure und Verunreinigungen fort; oder zieht aus der durch Erhitzen der Erze mit HCl erhaltenen M. nach dem Abkühlen $PbCl_2$ durch eine h. Lsg. von $PbCl_2$ in W. oder starker NaCl-Lsg. aus. F. E. Elmore (*D. R.-P.* 343077, 12. 6. 1920; Prior. 8. 5. 1918). Man läßt mit HCl einige Zeit stehen, trocknet unter 100°, erhitzt 30 Min. auf 550° bis 600° unter Vermeidung von Oxydation, befeuchtet nach dem Erkalten und laugt nach einigen Tagen mit $FeCl_3$. Amalgamated Zinc (De Bavay's) Ltd. (*Engl. P.* 142854, 6. 5. 1920). — 4. Es folgt das Verf. 5. von S. 41 unten und 42 oben.

Zu S. 42, Z. 3 v. o. — 5. Man behandelt mit h. konz. Chloridlsg., besonders $FeCl_3$, trennt vom Rückstand und fällt Ag, dann Pb durch Elektrolyse, oder löst aus dem Erz zunächst Zn durch h. konz. H_2SO_4, wonach der Rückstand mit $FeCl_3$ gelaugt wird. N. C. Christensen (*Am. P.* 1435891, 13. 10. 1919; 1434087, 30. 9. 1919; 1441063, 8. 10. 1919; 1415796, 11. 10. 1919; 1434088, 11. 10. 1919; *C.-B.* **1923**, II, 318, 855; **1922**, IV, 434). $PbCl_2$ kann auch im Schmelzfluß elektrolysiert werden. App. z. B. von E. A. Ashcroft (*Engl. P.* 198024, 18. 2. 1922; *C.-B.* **1923**, IV, 448). Man vermahlt in einer neutralen Fl., laugt mit $FeCl_3$ in Ggw. von NaCl und elektrolysiert, um Pb zu fällen und $FeCl_3$ zurück zu bilden. W. H. Hannay für The Consolidated Min. a. Smelling Co. of Canada (*Am. P.* 1456798, 30. 4. 1920). — 6. Erhitzen mit $ZnCl_2$, Fortwaschen des überschüssigen mit HCl-haltigem W., Entfernen von AgCl durch $FeCl_3$-Lsg., die mit $PbCl_2$ gesättigt ist, Laugen des $PbCl_2$ mit h. Salzlsg. Amalgamated Zinc (De Bavay's) Ltd. (*Engl. P.* 144260, 28. 4. 1920). Aus der Lsg. von $PbCl_2$ in $FeCl_2$ in Ggw. überschüssiger konz. $FeCl_2$-Lsg. durch Fe bei 60° bis 80°. W. G. Rumbold (*Engl. P.* 135052, 28. 1. 1919). — 7. Wird Cl in die Aufschwemmung in der Chloridlsg. eines zwei Wertigkeiten besitzenden Metalls (Fe, Sn) geleitet, so bildet sich $PbCl_2$, während ZnS unangegriffen bleibt. J. J. Collins (*Engl. P.* 166929, 24. 2. 1920). — 8. Man chloriert in Ggw. von Chloridlsgg. oder HCl mit Cl oder Hypochloriten bei niedriger Temp., bis Doppelverbb. des $PbCl_4$ entstanden sind, deren B. durch vorherige Abkühlung der h. gewonnenen Lauge unterstützt werden kann, oder bis sämtliches ZnS aufgeschlossen ist, filtriert und scheidet $PbCl_2$ durch Ausblasen oder Reduktion des Cl (SO_2, $FeCl_2$) ab. Das Ausblasen kann durch Erwärmen oder die Leere unterstützt werden. Durch Alkali entsteht PbO_2. A. Nathanson (*D. R.-P.* 362909, 14. 10. 1921; 366483, 24. 1. 1922; 366484 und 366485, 27. 1. 1922; *Engl. P.* 187195, 28. 11. 1921; *C.-B.* **1923**, II, 330, 629, 673); mit F. Leyser (*Z. Elektrochem.* **20**, (1922) 310). — 9. Anodische und kathodische Verarbeitung von Bleiglanz. Hierher vorletzter und letzter Absatz von S. 39 u. 801. Man elektrolysiert Zucker enthaltende $Pb(ONa)_2$-Lsg. mit einer aus Pb, Na_2CO_3 und Erz zusammengeschm. Anode. D. F. Harbaugh (*Am. P.* 1306479/80, 5. 7. 1918).

d) *Gewinnung aus nichtsulfidischen Erzen.* — So lies auf S. 42, Z. 1 im 2 Absatz.

Zu S. 42, Z. 12 im 2. Absatz. — Carbonaterze laugt man mit gesättigter NaCl-Lsg., die etwas H_2SO_4 enthält [vgl. unten beim Auslaugen des $PbSO_4$], SIMS u. RALSTON; mit NaCl und Fe-Salz enthaltender konz. oder mit w. konz. $FeCl_3$-Lsg., kühlt ab, wobei etwa $^1/_3$ des $PbCl_2$ krist. (das geschm. und elektrolysiert wird), und elektrolysiert die Lsg. mit Fe-Anode. N. C. CHRISTENSEN (*Am. P.* 1 390 603, 30. 9. 1919; 1 441 065, 3. 12. 1920). Man entfernt aus komplexen Erzen den größten Teil des Zn durch $(NH_4)_2SO_4$ und bildet $PbCO_3$ durch $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., die dem SO_3 entsprechende Mengen NH_3 enthält. W. G. WARING für G. BATTELLI (*Am. P.* 1 430 270, 17. 8. 1921). — Man erhitzt oxydisches Erz mit NaCl auf 800° oder mehr im Gebläseröst- oder Flammofen, schlägt die $PbCl_2$-Dämpfe im el. Cottrell-App. nieder und reduziert zu Pb durch CaO und C im Gefäß- oder kleinen Flammofen. Die $CaCl_2$-Schlacke kann statt des NaCl bei der Verflüchtigung gebraucht werden und liefert 50 bis 75 % des Cl zurück. Das Verf. ist auf Edelmetalle oder Cu enthaltende Erze anwendbar, wenn man über 900° arbeitet, das Erz nicht verschlackt und wenig S enthält. Zn wird in den meisten Erzen nur wenig angegriffen. Auch sulfidische Erze können dem Verf., bei dem dann allerdings Edelmetalle und Cu nicht gewonnen werden können, unterworfen werden. Es ist für kieselige widerspenstige Erze aussichtsvoll. RALSTON, WILLIAMS, UDY u. HOLT. Kieselige Erze lieferten auf diese Weise bei Laboratoriums-Verss. ein Ausbringen von mehr als 90% in 1 Stde., während im Flammofen nur 75 % in 8 Stdn. erhalten wurden. E. L. BLOSSOM (*Am. Inst. Min. Eng.; Met. Chem. Engng.* **17**, (1917) 456). — Oder man laugt oxydische Erze mit gesättigter, mit H_2SO_4 angesäuerter NaCl-Lsg. und fällt Pb elektrol. oder $Pb(OH)_2$ durch $Ca(OH)_2$ unter gleichzeitiger Erneuerung der Salzlsg. Edelmetalle oder Cu enthaltende Erze werden vorher etwas über 600° chlorierend geröstet. Schwieriger ist dies bei ebensolchen sulfidischen Erzen, namentlich armen komplexen. RALSTON, WILLIAMS, UDY u. HOLT. Man erhitzt Oxyde oder Sulfate mit einem Gemenge von Alkalihydroxyden und S oder S abgebenden Stoffen auf 400° bis 500°, wobei das zuerst erzeugte PbS durch die Alkalihydroxyde entschwefelt wird. Das reduzierte Pb wird gleichzeitig raffiniert [s. a. S. 806]. Die fremden Metallverbb. werden nicht reduziert. J. ASBECK (*D. R.-P.* 223 667, 22. 5. 1909).

Zu S. 42, Ende des 2. Absatzes. — Künstliches $PbSO_4$ wird mit fein verteiltem C erhitzt. F. E. ELMORE u. CHEM. & METALL. CORP. LTD. (*Engl. P.* 187 313, 14. 7. 1921). — $PbSO_4$ enthaltende Erze werden mit gesättigter NaCl-Lsg. gelaugt; das Na_2SO_4 wird durch Zusatz von $CaCl_2$ unschädlich gemacht. Das Pb wird durch trocknes pulvriges Na_2CO_3 gefällt. H. L. SULMAN u. H. F. K. PICARD (*Engl. P.* 109 817 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1181). Schon BECQUEREL [hierzu die Angaben von S. 45, Z. 1 bis 5 im letzten Absatz] hat die Lsg. des durch Rösten erhaltenen $PbSO_4$ in konz. NaCl-Lsg. elektrolysiert. Zweckmäßig ist eine Anode aus Fe. Dann ist die Spannung nur 0.5 Volt bei 8 Amp./qdm. 1 Kilowatt-Stde. gibt 31.5 kg Pb als Schwamm, der zu Boden sinkt, verdichtet und eingeschm. wird. D. A. LYON, O. C. RALSTON u. J. F. CULLEN (*Met. Chem. Engng.* **14**, (1916) 32); LYON (*ebenda*, 176). Durch Zusatz von etwas H_2SO_4 wird der Schwamm kristallinisch, namentlich wenn die Stromdichten nicht zu hoch sind. Man elektrolysiert unter Durchrühren mit Preßluft mit 6.5 Amp./qdm, bis die Lsg. 0.7 % Pb enthält, dann mit 4.3 und von 0.3% Pb ab mit 2.15. Stromausbeute bei 4.3 Amp. 100 %. Bei 2.15 Amp. und 0.5 Volt liefert 1 Kilowatt-Stde. 7.7 kg Pb. C. E. SIMS u. O. L. RALSTON (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **30**, (1917) 242). Dem Elektrolyten wird ein Depolarisator für die Anode zugesetzt. F. N. FLYNN u. S. D. VAN ARSDALE (*Am. P.* 1 448 923, 29. 11. 1919).

e) *Gewinnung aus anderen Rohstoffen.* e[1]) *Aus noch nicht verhütteten und den Erzeugnissen anderer Betriebe.* — So lies im 3. Absatz auf S. 42 und fahre fort:

— 1. Sb-haltiges (metallisches, oxydisches oder vererztes) Gut wird fein verteilt in innigem Gemenge mit leicht zesetzlichen Schwermetall- oder Erdalkalichloriden auf mäßige Rotglut erhitzt. Auslaugen des $PbCl_2$ von dem unverändert gebliebenen Sb-Rückstand. R. Hesse, G. von Rauschenplat u. Th. Schmitz (*D. R.-P.* 277241, 30. 7. 1913). S. a. R. Hesse (*Metall.* 8, (1911) 321, 365). — 2. Sb_2S_3-haltige Erze verschm. man mit so viel Antimonglanz, daß $Pb_2Sb_2S_5$ (41.2 % Sb_2S_3) entsteht und laugt mit h. Na_2S-Lsg. unter Zusatz von beschleunigendem Na_2SO_4. Fe fällt quantitativ als FeS. K. Wagenmann (*Metall.* 9, (1912) 537). — 3. Aus Vanadinit-Aufbereitungsprodd. neben V durch Schm. mit 40 % NaOH, wozu noch 10 % Na_2CO_3 kommen können, und 2.5 % C. J. E. Conley (*Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 514). — 4. Zn, Cd und Pb als Metalle oder Oxyde enthaltende Hüttenerzeugnisse werden gelaugt mit verd. H_2SO_4 (25 bis 30 %ig.), die etwas (je 0.2 %) Zn und Cd enthält (gewonnen in den Gaswaschtürmen der Kontakt-SO_3-Fabriken). A. Wiedemann (*D. R.-P.* 240366, 22. 7. 1910). — 5. Pb-haltige Sn-Erze röstet man mit Alkalinitrat zur B. von $PbSO_4$, das mit Aetzlaugen gel. wird. A. B. Stodart (*D. R.-P.* 326596, 20. 7. 1913). — 6. Viel Cu führende Pb-Zn-Erze röstet man unvollständig auf einen nicht zu Cu-reichen Rohstein und schm. im el. Ofen ohne Zutritt von Luft unter Zuschlag von C. Das Cu sammelt sich im Stein. Die Entschwefelung des ZnS wird vollständig durch das bei der Rk. des gerösteten auf den ungerösteten Erzanteil entstehende Cu und das durch C abgeschiedene Fe. In die Pb-Zn-Dämpfe läßt man etwas Luft treten, um einen Teil des Zn zu oxydieren, verdichtet, laugt Zn mit wss. SO_2 und verhüttet den aus Pb und $PbSO_4$ bestehenden Rückstand wie gewöhnlich. W. Menzel (*D. R.-P.* 275904, 29. 7. 1913; *Dissert. Aachen [Techn. Hochsch.]*, Halle a. S. 1915). [Auszug aus der Dissertation bei W. Borchers (*Met. Erz* 12, (1915) 266).] Bleihaltiger Cu-stein wird mit CaO und C im Flamm- oder el. Ofen verschm. Ist FeS möglichst vollständig an Cu_2S gebunden, so wird das großenteils unverbundene PbS leicht entschwefelt. Pb und Cu scheiden sich ab. Durch Na_2SO_4 oder $CaSO_4$ und C lassen sich Cu-haltige Köpfe und Pb-haltige Böden nicht erhalten. W. Menzel (*Met. Erz* 10, (1913) 193, 230).

e²) *Gewinnung aus oxydischen Bleihüttenprodukten.* — So ändere S. 42, Z. 1 im 3. Absatz und füge unter den genannten Abschnitten ein:

β) Aus *Bleisteinen* werden zunächst die Fremdmetalle entfernt, wobei die Abscheidung des Pb an der Kathode verhindert wird. E. A. Sperry (*Am. P.* 1401743, 7. 2. 1919). Nutzbarmachen von Speise: Guillemain (*Metall.* 7, (1910) 195).

γ) *Schlacken* mit 8.5 % Pb ergaben 24 % Verlust gegenüber 5 % bei Verarbeitung von Schliechen. C. Offerhaus (*Eng. Min. J.* 113, (1922) 580). — Fe-reiche oder mit solchen Zuschlägen vermischte Schlacken werden in einem Schachtofen durch die obere Düsenreihe schnell geschm. und an der davon ziemlich entfernten untern so behandelt, daß ein Teil des Fe reduziert wird. Dieser nimmt das Cu auf und erlaubt die vollkommene Austreibung des Zn neben dem Pb. W. Buddeus (*D. R.-P.* 302537, 20. 3. 1917). Treibherdschlacken werden mit C und CaO auf 152° erhitzt. Es destillieren 75 % des Pb und 70 % des Zn ab, während eine Legierung mit 87 % Fe, 7 Mn und 35 Cu entsteht. E. F. Kern (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 37, (1921) 207). — Entzinken der Schlacken durch Verblasen. F. C. W. Timm (*D. R.-P.* 263413, 8. 3. 1912).

ζ) *Flugstaub.* — Niederschlagen nach Cottrell und Auffangen in Säcken z. B. bei C. T. Rice (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 771). Verteilung des $PbSO_4$ darin: F. P. Dewey (*Eng. Min. J.* 108, 87; *C.-B.* 1919, IV, 826). *Bleihüttenrauch* wird mit NaOH vermahlen, das $Pb(OH)_2$ gewaschen und in Salze übergeführt. L. S. Hughes (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 262). Man zieht PbO und $PbSO_4$ mit sd. konz. $MgCl_2$-Lsg. aus und läßt Mg_2PbCl_6 kristallisieren. H. Hof u. Br. Rinck (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). Man laugt mit einer etwas $FeCl_2$ enthaltenden Lsg. der Chloride des Na, Ca oder Mg und elektrolysiert die etwa 1 % Pb enthaltende geklärte Lsg. mit Graphit-, Magnetit- oder Duriron-Anode, bis sie noch 0.01 % Pb enthält. F. N. Flynn (*Eng. Min. J.* 109, (1920) 487).

Zu S. 44, Ende des 1. Absatzes. — Ein Gemenge von zinnfreier Bleiasche, C und 10 % leicht fl. Salz (Na_2SO_4) wird im Flammofen mit flacher Sohle auf 1100° bis 1200° erhitzt. Rhein.-Nass. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. u. A. Wyporek (*D. R.-P.* 363733, 8. 12. 1921).

B[3]. *Raffinieren des Werkbleis.* — Zu S. 44, Ende des 2. Absatzes. — An die eigentliche Reinigung schließen sich so gut wie immer Entsilbern, Destillieren und Treiben an. F. von Schlippenbach (*Met. Erz* 15, (1918) 323). Verschiedene Verff.; praktische Durchführung: G. G. Griswold (*Eng. Min. J.* 112, (1921) 978).

α) *Gewöhnliche Methoden.*

β) *Das Seigern.* — Zu S. 44, Ende des 4. Absatzes. — Das Seigern erfolgt auch bei so hohem Cu-Gehalt, daß *Seigerdörner* (*Schlicker*, im Rheinland auch *Kupferschlacke* genannt) mit bis zu 29 % Cu entstehen, im raffinierenden Flammofen, der zweckmäßig 120 t Einsatz aufnimmt. Bei dem sich an das eigentliche Seigern anschließenden oxydierenden Raffinieren wird zunächst Sn entfernt, während As und Sb meist zusammen abgezogen werden. von Schlippenbach (978).

ε) *Schmelzen mit oxydierenden Substanzen.* — Zu S. 45, Ende des 1. Absatzes. — Behandeln mit der Lsg. oder Aufschwemmung eines Oxydationsmittels in geschm. Alkalihydroxyd, das Chlorid enthalten kann. Menge und Temp. werden so bemessen, daß die Verunreinigungen (As, Sb, Sn, Zn) nacheinander entfernt werden. H. Harris (*Engl. P.* 189013, 18. 1. 1922). Man leitet unten in die Schmelze Luft. W. T. Davis für Wheeling Stamping Co. (*Am. P.* 1452364, 20. 5. 1921).

ζ) *Schmelzen mit nicht oxydierenden anorganischen Salzen, Schwefel oder organischen Stoffen.* — So lies auf S. 45, Z. 3 v. o., füge dann Z. 3 bis 5 v. o. an und fahre fort: — Entzinken durch Einrühren von $ZnCl_2$ oder einem Doppelsalz mit wenig PbO in die Schmelze. Das Zn geht in ZnO über, dieses durch $PbCl_2$ in $ZnCl_2$. F. Roderbourg (*D. R.-P.* 241483, 24. 5. 1910). Man entzinkt durch Umlaufen eines dünnen Stromes des geschm. Pb in *NaCl* + *NaOH*-Schmelze. H. Harris (*D. R.-P.* 343613, 27. 1. 1920; *Am. P.* 1395820, 20. 1. 1920). — *Schwefel* oder S abgebende Stoffe werden in Ggw. von Alkalihydroxyden mit dem Pb geschm., bis die fremden Oxyde in Sulfide umgewandelt sind. Nach kurzem Erkalten breiartig abgenommen. J. Asbeck (*D. R.-P.* 218839, 12. 7. 1908). Aehnlich H. Harris (*Engl. P.* 199660, 18. 10. 1922). — Man reinigt durch die Prodd. der trocknen Dest. eines *harzartigen Stoffs*, indem man z. B. Bernstein in das geschm. Pb, das mit einer Schicht überdeckt wird, einführt. P. Werner für R. Spicer (*Am. P.* 1285511, 3. 1. 1917).

η) Das *Pattinsonieren.* — Zu S. 45, Ende des 3. Absatzes. — Abpressen der Lauge von den Kristallen: G. P. Hulst (*Am. P.* 1001525, 28. 10. 1920; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 68; *D. R.-P.* 256585, 22. 8. 1911). — Ist heute, außer bei Bi-haltigem Pb, wohl überall durch die Zinkentsilberung [Abschnitt ϑ)] verdrängt. v. Schlippenbach (326). [S. aber dort Addicks.]

ϑ) *Das Zusammenschmelzen mit Zink (Parkesieren).* — Zu S. 45, Z. 4 v. o. im vorletzten Absatz. — Man rührt beim Entsilbern und befreit den abgehobenen *Reichschaum* vom überschüssigen Pb durch Seigern. von Schlippenbach (326).

Zu S. 45, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Ungefährlicher als Wasserdampf ist nach dem Vorschlage von Savelsberg W. Statt der gewöhnlich erhaltenen Armoxyde mit 8 bis 9 % Zn, 80 bis 84 Pb und unter Umständen 3 bis 5 Sb können nach einem besondern Verf. Oxyde mit 63 % Zn gewonnen werden. von Schlippenbach (328).

Zu S. 45, Ende des vorletzten Absatzes. — Rolle des Zn_3Ag_2 bei dem Verf.: F. C. Newton (*Am. Inst. Min. Eng.; Met. Chem. Engng.* 13, (1915) 181; *Chem. Ztg.* 39, (1915) II, 456). — Diesem Verf. ist das elektrol. vorzuziehen bei Ggw. von Bi, weil dann auf das erstere noch das teure Pattinsonieren folgen muß, während beim zweiten das Bi schnell in ein verkäufliches Nebenprod. übergeführt wird. L. Addicks (*Chem. Met. Engng.* 23, (1920) 110).

b) *Reinigung durch Elektrolyse.* — Die Angaben auf S. 45, Z. 1 bis 5 im letzten Absatz gehören zu Abschnitt d) [S. 42 u. 804].

Zu S. 45, Z. 6 im letzten Absatz. — Macht man rohes Bleiblech in nahezu gesättigter schwach saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zur Anode, entfernt die auf der Pt-Kathode abgeschiedenen Pb-Kristalle häufig durch einen Glasrechen, wäscht, zentrifugiert trocken, schm. in unglasierten Porzellanschiffen in Leuchtgas, das durch feuchte Glaswolle, konz. H_2SO_4 und geschm. NaOH gegangen ist, und gießt in Holzformen, so erscheinen in der Photographie des ultravioletten Teils des Funkenspektrums die Cu- und Ag-Linien des rohen Pb in fast unverminderter Stärke. Sie werden wenig schwächer, wenn man das wie vor behandelte Pb in einem kleinen Stück zur Kathode, in einem großen zur Anode macht, letztere in Leinwand einhüllt, das Pb in HNO_3 löst, kristallisieren läßt, wobei der größere Teil des Cu in der Mutterlauge bleibt, und die Lsg. der Kristalle als Elektrolyt benutzt. Mehr nehmen Cu und Ag ab, wenn Elektrolyt eine h. konz., etwas HCl enthaltende $PbCl_2$-Lsg. ist. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1031).

Zu S, 46, Z. 24 v. o. — Ueber Zus. und Verarbeitung des Anodenschlamms s. E. F. KERN (*Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 417) und andere Verff. bei F. PETERS (*Glückauf* **51**, (1915) 1194).

Zu S. 46, Z. 18 v. u. im 1. Absatz. — Einzelheiten über das Verf. nach BETTS in Trail auch bei ROSE (*Glückauf* **47**, (1911) 977); M. TURNBULL (*Mines Min.* **31**, (1910) 121; *Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 642; *Chem. Eng.* **13**, (1911) 29); J. F. MILLER (*Met. Chem. Engng.* **11**, (1913) 463; *Electr.* **72**, (1913) 256); E. JACOBS (*Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 30); auch bei PETERS (1192). — Ueber Raffination mit borfluorwasserstoffsaurem Elektrolyten nach MARDUS s. S. 125.

Zu S. 46, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Das Siemens'sche Verf. ist von der ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. in einer größeren Vers.-Anlage erprobt worden. V. ENGELHARDT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **21**, (1912) 332).

Zu S. 46, Ende des 1. Absatzes. — Die Pb-Ag-Legierung wird elektrol. durch NaCl geschieden. Oder man nimmt als Elektrolyt geschm. Natriumbleisilikat, in dem nur das Pb zur Kathode geht. E. M. CHANCE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.; Chem. Ztg.* **34**, (1910) 725, 854); E. M. CHANCE u. E. KENT (*Am. P.* 948681, erteilt 8. 2. 1910).

V. Arten des Bleis und Nebenprodukte der Gewinnung. A. HANDELSMARKEN. a) *Elektrolytblei.* — Zu S. 46, *Z.* 2 v. u. — Nach dem Verf. von BETTS im Durchschnitt von 2000 t: 99.9938 % Pb, 0.0028 Sb, 0.0013 Ag, je 0.00075 Cu u. Fe, 0.0005 Zn, 0.0001 Sn, kein As und Bi. TURNBULL; MILLER; JACOBS. S. a. A. G. BETTS-V. ENGELHARDT (*Bleiraffination durch Elektrolyse, Halle a. S.* **1909**, 223).

b) *Raffiniertes Blei.* — Zu S. 47, Ende des 1. Absatzes. — Das aus seinen Salzen reduzierte Pb „Marke Kahlbaum in Stangen" enthält 0.0010 % Cu, 0.0006 Fe und wenig PbO. F. MYLIUS (*Z. anorg. Chem.* **74**, (1912) 407, 421). Von Merck mit 99.9952 % Pb; Rest Cu, Fe, Bi, H, kein Ag. MERCK bei P. N. DEGENS (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 209).

h) *Weichblei.* — Zu S. 48, Z. 2 v. u. — Zus. verschiedener Sorten: P. BECK (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 272). — Eine deutsche und 5 amerikanische Marken enthielten 0 bis 0.001240 % Sb, 0.000106 bis 0.107460 Bi, 0.00045 bis 0.001280 Zn, 0.001140 bis 0.030500 Fe, 0 bis 0.000252 Ni, 0.000160 bis 0.002080 Cu, 0 bis 0,000150 Ag, 0.000700 bis 0.011700 SiO_2; je eine außerdem 0.003140 Sn und 0.001930 Cd. Bei vielen Analysen wurde nur einmal As in wägbarer Menge (0.00113 %), Mn nicht gef. O. HERTING (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 923).

Zu S. 49, Ende des 1. Absatzes. — Pb von Ausgrabungen in Kreta (Zeitalter des Minos) in 5 Proben 99.666 bis 99.970 % Pb, 0.014 bis 0.021 Fe, 0.008 bis 0.020 Cu; in einer Probe 98.415 Pb, 0.035 Fe, 0.046 Cu, 1.46 Sn, 0.050 $Pb(HCO_3)_2$. A. MOSSO (*Atti dei Linc.* [5] **19**, (1910) II, 225).

B. *Abfall-, Zwischen- und Nebenprodukte der technischen Darstellung.* — Zu S. 50, Ende des 1. Absatzes. — Mkr. Gefüge, Erstarrungstempp. und Zus. von Erzeugnissen der Pb-Hochofenarbeit: G. VON KOMOROWSKI (*Metall.* 8, (1911) 741).

d) *Schlacken.* — Zu S. 53, Ende des 1. Absatzes. — In Schlacken aus dem Pilzofen von Gailitz 1.64 bis 4.19 % Pb, von Mieß 2.39 bis 4.79. H. SVOBODA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **50**, (1902) 584). — Bleimineralien in den Schlacken von Laurium (Bai von Scyssakia). A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, 79; *C.-B.* **1908**, I, 2108).

C. *Varietäten der Handelsmarken.* a) *Kristalle.* α) *Darstellungs- und Bildungsweisen.* — Zu S. 55, Z. 2 v. u. — Beim Erwärmen von gewöhnlichem

kristallinischen Pb [s. a. S. 813] bilden sich größere Kristalle durch „Sammelkristallisation". [Beziehung zum „Atomfeld" a. a. O.] R. GROSS (*Jahrb. Rad.* 15, (1918) 270; *C.-B.* 1919, I, 341).

Zu S. 56, Z. 9 v. o. [Darst. 3.]. — Die metallglänzenden Blättchen erscheinen ohne die W.-Schicht beim Eintauchen von Pb, auch reinem [s. a. E. COHEN u. W. D. HELDERMANN (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 737)] in neutrale 1- bis 40 %ige $Pb(NO_3)_2$-Lsg. [vgl. S. 811] unter Luftabschluß, nicht in $Pb(C_2H_3O_2)_2$. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 424). [S. a. S. 144.] Dieser *autogene Bleibaum* bildet sich auch in saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. A. THIEL (*Ber.* 53, (1920) 1066 [I]; *Ber. Ges. Marburg* 1920, Nr. 1, 1). Er verdankt seine Entstehung einer kurz geschlossenen Ionenkonzentrationskette $Pb(NO_3)_2|Pb(NO_2)_2$. Ist deren EMK. verhältnismäßig klein (10 Millivolt in der Lsg. 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ + 0.4 Mol. HNO_3 in 1 l gegen 40 Millivolt in n. $Pb(NO_3)_2$), so bildet er sich seltener und nur am oberen Ende. THIEL (I). Die Ortsketten entstehen in den durch Disglomeration [S. 811] gebildeten Räumen zwischen den Kristalliten, THIEL (I), oder vielmehr infolge der B. einer Haut basischer Salze, unter der die Lsg. bald nur noch wesentlich $Pb(NO_2)_2$ enthält, also arm an $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen gegenüber der äußern $Pb(NO_3)_2$-Lsg. wird. Dementsprechend zeigt sich an großen Kristalliten B. von Bleibaum an wahllos über die ganze Oberfläche verstreuten Stellen. Die so entstandenen Bleibäume sind am Grunde sehr zerbrechlich und werden durch verd. Säure fast immer von der Oberfläche losgerissen. Reinigung gelingt befriedigend durch Alkalilauge. A. THIEL (*Ber.* 54, (1921) 2757 [II]).

Zu S. 56, Z. 18 v. o. — 5. Durch Zn aus Pb-Lsgg. [Siehe S. 143.] Stellt man in Bleiacetat-Lsg. eine poröse Zelle und in diese einen Zinkstab, so erhält man Pb als kristallinischen Nd. auf der Zellwand. E. GIURGEA (*Bul. Soc. Rom.* 21, (1912) 192; *C.-B.* 1913, I, 677). Mkr. durch ein Spänchen Zn in 1 bis 2 Tropfen $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. (1 : 40) auf dem Objektträger, O. ROTHE (*Ap. Ztg.* 34, (1919) 437), durch Zinkfeile aus konz. k. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. im Gemisch mit dem gleichen Vol. 25 %ig. wss. Glycerinlsg. Man breitet einen Tropfen der Lsg. auf einen Glasstreifen zu einer dünnen Schicht aus, indem man das Ende eines andern darüber hin und her zieht, feilt Zink darüber, läßt einige Zeit (gewöhnlich 15—20 Min.) unter einer Glasglocke über feuchtem Filtrierpapier liegen, trocknet nicht vollständig an der Luft, läßt eine dünne Lsg. von Canada-Balsam in Xylol darüber fließen und macht nach dem Trocknen das Präparat [Abb. im Original] wie gewöhnlich fertig. J. H. BOWMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1915) 1469). Auch aus $PbCl_2$-Lsg. [s. S. 833]. — 6. Durch Elektrolyse. — Nun folgt Darst. 5. von S. 56 und daran anschließend:

Zu S. 56, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Prächtige Kristalle bei Elektrolyse der Lsg. von 2 kg Bleiacetat in 8 l 6 %ig. Essigsäure zwischen einer kathodischen Bleischeibe von 20 cm Dm. und einem anodischen Bleistab mit 4 Amp. (bis 6 bei 60°). A. STOCK u. F. GOMOLKA (*Ber.* 42, (1909) 4516). — Nun folgt Darst. 6. von S. 56 und dann: — Baumförmig vereinigte glänzende Blättchen entstehen, wenn bei der Elektrolyse von KOH mit Pb-Anode [s. unter a[1]) und c)] durch den Bleischwamm die Entfernung der Elektroden sehr verkleinert ist oder vielmehr, wenn sich zu viel Pb im Bade angereichert hat. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1398).

Auf S. 56 füge hinter dem 2. Absatz ein:

a[3]) *Bleispiegel.* — 1. Bei Zers. von Bleihydrid [S. 180] im Marsh-Rohr ziemlich nahe der erhitzten Stelle (nicht so nahe wie der Sn-Spiegel), bei langsamem Gasstrom mit vorderem Ring. — Stumpf grau, an den von der Flamme entfernteren Rändern häufig braun mit grünlichem (rötlich bei Sb, Bi, Sn) Stich. Gelbes $(NH_4)_2S$ verstärkt den Spiegel (wie bei Bi, während er bei As, Sb, Sn, Te gel. wird). Der PbS-Spiegel wird in 3%ig. H_2O_2 weiß durch B. von $PbSO_4$, durch $(NH_4)_2S$ wieder braun, wenn das H_2O_2 nicht zu heftig

gewirkt hat. (Die Erscheinungen sind bei Bi viel schwächer.) Legt man ein kleines Körnchen J vor den Spiegel, läßt wieder H hindurchstreichen und erwärmt J und Spiegel mit kleiner Flamme, so entsteht unter wesentlicher Verstärkung der gelbe PbJ_2-Beschlag (Bi nicht geändert oder rosa), der beim Darüberblasen von NH_3 verschwindet (BiJ_3 wird gelb), beim Liegen an der Luft aber bald wieder erscheint. So lassen sich nicht sichtbare Pb-Spiegel „entwickeln". F. PANETH u. O. NÖRRING (*Ber.* **53**, (1920) 1706). — 2. Läßt man den Strom eines Bunsenelements durch 10%ige KOH zwischen einem Bleiblech als Anode und einem 3 bis 4 cm entfernten polierten Cu- oder Au-Blech als Kathode übergehen, so erhält man auf dieser zunächst einen bläulichweißen glänzenden Ueberzug. Dieser geht nach dem Waschen mit ausgekochtem lauwarmen W. an der Luft schnell in PbO über. SCHÜTZENBERGER (1397).

a[b]) *Bleiwolle.* — Läßt sich mech. in sehr langen, verhältnismäßig festen Fäden erhalten. O. OHMANN (*Ber.* **45**, (1912) 2973).

b) *Schwammiges Blei.* — Zu S. 56, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz [Darst. 4.]. — Man elektrolysiert z. B. eine h. gesättigte Lsg. von PbO in NaOH zwischen Pb-Elektroden, oder saure $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit großer Pb-Anode und kleiner Pb-Kathode. O. W. BROWN u. A. R. NEES (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 870).

Zu S. 56, Ende des vorletzten Absatzes. — Man elektrolysiert 20%ige Alkalihydroxydlsg. mit 1 Amp./qdm (Anode) zwischen alten Akkumulatorplatten als Anode und Zink als Kathode, schöpft den Bleischwamm zeitweise ab, neutralisiert und wäscht. V. G. YOURIEFF (*Engl. P.* 123587, 27. 2. 1918).

c) *Pulvriges Blei.* — Zu S. 56, Z. 1 im letzten Absatz. — Reiben von Stücken und Fortführen des Pulvers durch einen Gasstrom. G. SHIMADZU (*Franz. P.* 549209, 22. 3. 1922).

Zu S. 57, Z. 2 v. o. — 3. Durch el. Zerstäubung mit dem Lichtbogen unter W. Das feine Pulver oxydiert sich sehr bald. TICHOMIROFF u. LIDOFF (*Wied. Ann.* **37**, (1889) 443); bei G. BREDIG (*Z. angew. Chem.* **1898**, 953). [S. a. unter g), S. 57 und 810.] — 4. Bei sehr starker Polarisation von geschm. Pb unter KCl-LiCl bildet sich auf der Metallkuppe ein schwarzes Pulver. LUGGIN (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 683). — 5. Bei Einw. saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. auf Pb [Näheres S. 811]; so auch beschleunigt im Anodenschlamm. THIEL. — 6. Man setzt die Elektrolyse nach a[a]) [s. oben] weiter fort, bis ein grauer voluminöser Schwamm entsteht, der von Dendriten und außerordentlich feinen und weichen Federbärten begleitet ist, wäscht gut mit ausgekochtem W. und trocknet in der Leere. Das pulvrige Pb [vgl. S. 131] geht bei gewöhnlicher Temp. an der Luft in weniger als 1 Stde. in kristallinisches talkähnliches PbO über. SCHÜTZENBERGER (1398).

Auf S. 57 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

c[a]) *Poröses Blei.* — 1. Man läßt die mehr als 13% Sb enthaltende Schmelze halb erstarren (228°) und schleudert den fl. gebliebenen Anteil (Eutektikum mit 13% Sb) aus. H. I. HANNOVER (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1594; *Rev. Mét.* 9, (1912) 641; *D. R.-P.* 257490). — 2. Man elektrolysiert alkal. Pb-Lsgg. 10 bis 30 Min. mit solcher Stromdichte, daß pulver-, blatt- oder moosförmiges Pb fällt, dann 4 bis 12 Stdn. mit niedrigerer, um die Teilchen zu verkitten (was durch gelinden Druck befördert werden kann), nun wieder mit höherer usf. L. HÖPFNER (*D. R.-P.* 87430, 11. 5. 1895). Ebenso wirkt Aenderung der Temp. oder Konz. des Elektrolyten. L. HÖPFNER (*D. R.-P.* 91848, 23. 7. 1896).

d) *Schwarzes Blei.* — Zu S. 57, Ende des 2. Absatzes. — Durch Elektrolyse [aus verd. Lsgg., an Pb-Drahtkathode?] schwierig zu erhalten. F. Mylius u. O. Fromm (*Ber.* 27, (1894) 647).

g) *Elektrisch zerstäubtes und kolloides Blei.* — Gleich hier hinter lies auf S. 57, Z. 1 im letzten Absatz: — Ueber die Natur der in W. entstehenden Lsg. s. S. 95 und 202. — Das durch Dispersion in einer Fl. erhaltene Kolloid ist (beim Aufbewahren in oder beim Kochen mit W. oder beim Eintauchen von erhitztem Pb in die Fll.) nicht metallisch. Die Oxydation ist sogar in organischen Mitteln äußerst kräftig und selbst bei gutem Luftabschluß sehr schwer zu vermeiden. H. Nordenson (*Kolloidchem. Beih.* 7, (1915) 91). Das Auflösen durch Oxydation wird durch Bestrahlen mit Licht (namentlich ultravioletterm), Röntgen- und Ra-Strahlen kräftig verstärkt. H. Nordenson (*Kolloidchem. Beih.* 7, (1915) 110).

Zu S. 57, Z. 5 im lelzten Absatz. — Vielleicht entsteht vorübergehend in saurer Lsg. Bleihydrid, in alkal. eine Legierung [s. a. F. Haber (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1902) 190)]. Die Verstäubung in H_2SO_4 erfolgt nicht, wenn die Oberflächenteile des Pb durch Polieren mit einem Stahlstück kräftig ineinander gedrückt werden; in Säuren und Alkalien nicht bei Ggw. von sehr wenig $K_2Cr_2O_7$.

Zu S. 57, Z. 6 im letzten Absatz. — Statt „274" lies „2741". — Bei der kathodischen Verstäubung von Pb in Boraxlsg. entstehen besonders voluminöse Wolken, die dicht an der Kathode rötlich (durch eine Verb.?) sind. C. J. Reed. (*J. Frankl. Inst.* 1895; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1902) 194).

Zu S. 57, Z. 13 im letzten Absatz. — 2.[a] Hydrosol durch oszillatorische Entladungen mit Influenzmaschine und Funkenstrecke hinter dem Zerstäubungsgefäß. D. Zavriew (*Z. physik. Chem.* 87, (1914) 507).

Zu S. 57, Z. 5 v. u. — Durch oszillierenden Lichtbogen unter A. bei 12.8×10^{-3} MF und 1.5 Amp. bei 400 Volt. G. Börjeson u. The Svedberg (*Koll. Z.* 25, (1919) 154).

Zu S. 58, Ende des 1. Absatzes. — 7. Mit Kautschuk oder kautschukartigen MM. als *Schutzkolloid.* Man zerstäubt mit dem el. Funken in gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder andern Lösungsmitteln für Kautschuk. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (*D. R.-P.* 260470, 21. 7. 1912). — 8. In elektrolysierter erstarrter $PbCl_2$-Schmelze vorhandene Pb-Nebel [S. 133] haben kolloide Natur. R. Lorenz (*Physikal. Z.* 16, (1915) 204); Lorenz u. Eitel (*Z. anorg. Chem.* 91, (1915) 46). — 9. Aus wss. $PbCl_2$-Lsg. durch $ZrCl_3$. O. Ruff u. R. Wallstein (*Z. anorg. Chem.* 128, (1923) 111). — Wrkg. auf den Stoffwechsel s. S. 836.

h) *Allotropes Blei.* — Zu S. 58, Z. 4 im 2. Absatz. — Eine allotrope Form [?], die körniger als die gewöhnliche ist, entsteht bei Verw. des Pb. H. S. Rawdon (*Met. Ind. Lond.* 19, (1921) 171). [S. dazu S. 808 unter a, α) und S. 816 unter B, f).] Durch Wärmebehandlung wird wohl keine Umwandlung erzielt. [Vgl. die D., S. 814.] Cohen u. Helderman. — Frisch in der Leere dest. Pb ist heterogen infolge der Ggw. verschiedener allotroper Modifikationen. B. Lambert u. H. E. Cullis (*J. Chem. Soc.* 107, (1915) 210).

Zu S. 58, Ende des 2. Absatzes. — In *graue* bis grauschwarze leicht zerreibliche MM., die als besondere Modifikation zu betrachten sind, zerfällt Pb beim Stehen in Bleisalzlsgg.; z. B. Bleche nach 3 Wochen in 1000 ccm W., 400 g Bleiacetat und 100 ccm HNO_3, D. 1.16. frisch gegossenes Pb in einigen Tagen; langsamer in reiner $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und in $Pb(NO_3)_2$, sehr langsam in $PbCl_2$. Gewöhnliches trocknes Pb kann durch Impfen mit einer Spur des grauen Pb nicht umgewandelt werden. H. Heller (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 761). Frisch gegossenes Pb verliert in angesäuerter $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. die Geschmeidigkeit und sonstige charakteristische Eigenschaften. Eine Uebergangstemp. für die graue Abart konnte nicht nachgewiesen werden. In gesättigter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ist nur eine Elektrode aus elektrol. auf Pb niedergeschlagenem Pb konstant und bis auf 0.3 Millivolt reproduzierbar. F. H. Getman (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 792). Die EMK. der Zelle Pb | 0.1 mol. KCl. gesättigt mit $PbCl_2$ | 0.1 mol. KCl, HgCl · Hg bei 25°, die für Pb verschiedener Herkunft, Elektrolyt-Pb und Amalgame dieselbe ist, wird durch Vor-

behandlung der Pb-Elektroden mit einer Lsg. von 400 g Bleiacetat in 1 l W., die mit 100 ccm HNO_3 (1.16) versetzt ist, höher. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 611). Die Umwandlung erfolgt schnell (8 Stdn. bei 2 bis 3 Amp. und 6 Volt an einem Pb-Streifen) als Kathode (Anode Pt-Draht) in HNO_3, D. 1.42. H. J. M. CREIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2064). Nach der Umwandlung sind nach dilatometrischen Unterss. mehr als 2 Formen gleichzeitig vorhanden. Die $D._4^{25}$ 11.324 wird nach der Behandlung bei 15° 11.341, diese nach Behandlung bei 50° 11.313, darauf bei 25° 11.328. E. COHEN u. W. D. HELDERMAN (*Z. physik. Chem.* **89**, (1915) 733). Umwandlung beim Erwärmen zwischen 49° und 72°, beim Abkühlen zwischen 65° und 59°. Der unäre Umwandlungspunkt ist zwischen 59° und 62° anzunehmen. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* **90**, (1915) 337). Allotropie liegt nicht vor, A. THIEL (*Ber.* **53**, (1920) 1052 [I]), H. S. RAWDON u. S. C. LANGDON (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 346), vielmehr eine *Disglomeration* (Entkittung), THIEL, eine Körnung. H. S. RAWDON (*Min. Met.* **1920**, Nr. 158, 1). Das Eintauchen des Pb in einen Elektrolyten scheint die interkristalline M. anzugreifen, in einem Maße, das von der Reinheit des Pb und dem Säuregrad des Elektrolyten abhängt. RAWDON u. LANGDON. Wie HNO_3 [vgl. a. Darst. 4. auf S. 56] wirkt interkristallin lösend auch neutrale $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., namentlich infolge der Unterstützung durch die Unterschiede im elektrol. Lösungspotential und durch die Verunreinigungen. RAWDON. Die Umwandlung tritt nur unter saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ein, die sich dabei durch $Pb(NO_2)_2$ gelb färbt und Gas entw., langsam auch unter essigsaurer KNO_3-Lsg. HNO_3 enthaltende $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und saure $PbClO_4$-Lsg. wirken nicht. In $Pb(NO_3)_2$ kommt bei Säuremangel die Umwandlung durch eine Schicht basischen Salzes zum Stillstand. Sie erfolgt auch über 60°, bei welcher Temp. gewöhnliches Pb stabil sein soll. Elektromotorisch sind gewöhnliches und „allotropes" Pb gleich. Die Disglomeration, die stärker bei der Elektrolyse eintritt und den Anodenschlamm liefert, besteht im Lösen des auch im „reinen" regulinischen Pb vorhandenen Eutektikums. Sie tritt infolgedessen unter einem fein kristallinischen Ueberzug von Elektrolyt-Pb nicht ein. Das grobe Pulver des disglomerierten Pb geht in frischer Nitratlsg., wie die einheitlichen Kristalle des Bleibaums, ohne Umänderung in Lsg. und zerfällt nicht weiter. Letzteres tritt auch nicht in nitratfreien Lsgg. ein. THIEL (I). Einheitliche Kristalle oder Kristallite von Pb werden durch disglomerierende Lsgg. an der Oberfläche nur zerfressen, wobei sich diese mit einem groben *Pulver* bedeckt, das teilweise zu Boden fällt. Es bildet sich vermutlich so, daß die zwischen den Aetzgruben stehen bleibenden Leisten durch Kappen aus basischem Salz [s. beim Bleibaum, S. 808] vor dem gleichmäßigen Abtragen durch chem. Angriff geschützt werden, später aber von der Seite her am Grunde angegriffen werden und abfallen. THIEL (II, 2755, 2758). Die Aenderungen in der D. könnten auch auf eine gleichzeitig stattfindende Oxydation zurückzuführen sein. RAWDON.

VI. Eigenschaften. A. *Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter.* a) *Atom.* — Zu S. 58, Z. 2 im letzten Absatz. — At.-Gew. 207.2 (O = 16.000). DEUTSCHE ATOMGEW.-KOMMISS. [M. BODENSTEIN, O. HAHN, O. HÖNIGSCHMID, R. J. MEYER] 2. Bericht (bei *Ber.* **55**, (1922) III, VII, LXI); 3. Bericht (bei *Ber.* **56**, (1923) A.).

Zu S. 58, Z. 4 im letzten Absatz. — 207.20. INTERN. ATOMGEW.-KOMITEE 1916 (F. W. CLARKE, W. OSTWALD, T. E. THORPE u. G. URBAIN) (*Ber.* **49**, (1916) 3; *Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 157 usw.).

Zu S. 58, Z. 7 im letzten Absatz. — 206.86, 207.09, elektrol. (Ag = 107.88, 108). H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **154** (1912) 1419). — 207.15, durch Fällen von $PbCl_2$ (aus $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$) mit $AgNO_3$ (Ra-Pb 206.40 bis 206.86). TH. W. RICHARDS u. M. E. LEMBERT (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1329; *Compt. rend.* **159**, 248; *Z. anorg. Chem.* **88**, 429; *C.-B.* **1914**, II, 1029); LEMBERT (*Karlsruher chem. Ges.; Chem. Ztg.* **38**, (1914) 967). — 207.01 nach dem Verf. von STAS aus Bleiglanz (aus Pechblende 206.64 [206.736, O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROWITZ (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1796)], Carnotit 206.36, Yttriotantalit 206.54, Monazit 207.08). M. CURIE (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1676). — 207.180 ± 0.006 (aus $PbCl_2 : 2\,AgCl$ und $PbCl_2 : 2\,Ag$). O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROWITZ (*Monatsh.* **36**, (1915) 355). — 207.20 bester

Wert: ein Einfluß der Herkunft des Pb ist bei inaktivem nicht nachweisbar; 207.21 (Mittel aus 17 Bestt. $PbCl_2$: 2 Ag), 207.23 (4 Bestt. $PbCl_2$: 2 AgCl). G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1027). [S. a. bei $PbCl_2$.] 207.19 (12 Bestt. $PbBr_2$: 2 Ag und aus 6 Bestt. $PbBr_2$: 2 AgBr). G. P. BAXTER u. TH. THORVALDSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1020). 207.18 bis 207.20 (Mittel für Pb aus 5 verschiedenen Quellen, das $PbBr_2$ in verschiedenen Atmm. geschm.). BAXTER u. GROVER. — 206.98, ber. aus dem Mol.-Gew. des PbO 206.98 (Mittel aus 4) [U-Pb 206.71 (Mittel aus 3)]. OECHSNER DE CONINCK u. GÉRARD (*Compt. rend.* 163, (1916) 514). — 207.18 aus $PbCl_2$ [aus Cleveit 206.08]. TH. W. RICHARDS u. CH. WADSWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2613). — 207.20. TH. W. RICHARDS u. W. C. SCHUMB (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1403). — 207.27, aus $PbCl_2$ aus Bleiglanz von Oklahoma (206.30 aus Samarskit). A. L. DAVIS (*J. Phys. Chem.* 22, (1918) 631).

Zu S. 59, Ende des 1. Absatzes. — Aus der Diffusionsgeschwindigkeit [S. unter g*), S. 817] folgt, daß der Radius des Pb-Jons mindestens dreimal so groß ist wie der des At. (Mol.) des geschm. Pb, wodurch die starke Hydratation des erstern bestätigt wird. J. GRÓH u. G. v. HEVESY (*Ann. Phys.* [4] 63, 85; *C.-B.* 1920, III, 872). Die Ionen sind Kugeln mit 6 flachen Abplattungen. WH. P. DAVEY (*Phys. Rev.* [2] 17, (1921) 402). — Größe des At.: W. J. SOLLAS (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 270). — At.-Entropie bei 25° 15.53. G. N. LEWIS, G. E. GIBSON u. W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1923) 1008).

b) *Molekül.* — Zu S. 59, Z. 1 im 2. Absatz. — Nach dem Kristallgitter (vierfach kubisch) einatomig. J. BECKENKAMP (*Verh. Würzb.* [2] 45, (1918) 135; *C.-B.* 1919, I, 273). Beim Schmp. [nach der spez. Kohäsion 9.78, SIEDENTOPF (*Wied. Ann.* 61, (1897) 265)] einatomig. [Von 1 abweichende Assoziationsgrade nach andern Forschern im Original.] P. WALDEN (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 720). — Statt „1870°" lies „1600° bis 1870°"; statt „320" auf der folgenden Zeile „329, 335".

Zu S. 59, Ende des 2. Absatzes. — In der Nähe des abs. Nullpunktes sollen [?] bis 4000 At. zu 1 Mol. zusammentreten. W. R. FIELDING (*Chem. N.* 123, (1921) 97).

c) *Wertigkeit.* — Zu S. 59, Z. 3 bis 1 v. u. im 3. Absatz. — Außer organischen Verbb. mit Pb^{IV} sind auch anorganische, letztere vereinzelt auch mit Pb^{I} dargestellt worden. — Die Bemerkung von ESCH geriet irrtümlich an diese Stelle.

d) *Charakter.* — Zu S. 59, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Im periodischen System (8 Perioden, 15 Gruppen für die Metalle) steht Pb in der 7. Periode als 14. Gruppe zwischen Tl (13.) und Bi (15.). Zu derselben Gruppe gehören in der 6., 5. und 4. Periode Er, Sn und Ge. G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* 50, (1920) II, 213).

Zu S. 59, Ende des vorletzten Absatzes. — Infolge der Einatomigkeit ist die mol. Anziehung stark: $Va_k \times 10^2 = 40$, und die kritische Temp. sehr hoch: $T_k = 3460$? (3000) abs. Kritischer Druck 390 (370). J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* 1917; *Z. anorg. Chem.* 104, (1918) 134). — Gewöhnliches Pb ist ein Prod. des Aufbaus der Elemente; seine Isotopen entstehen beim Zerfall. F. W. CLARKE (*Chem. N.* 117, (1918) 370). — Arbeiten von SCHÜTZENBERGER (1880) über die Umwandlung von Pb in Ag sind nicht veröffentlicht worden. L. NAUDIN (*Monit. primt.* [5] 10, (1920) 121).

B. Physikalische Eigenschaften. a) *Struktur.* — Zu S. 59, Z. 1 im letzten Absatz. — Ueber Ungleichförmigkeit von frisch dest. Pb. s. unter V, C, h), S. 810.

Zu S. 59, Z. 2 im letzten Abschnitt. — Die Kristalle haben (wie die von Cu, Ag, Au) ein einfaches flächencentriertes Würfel-Gitter. L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] 32, (1916) 95); V. M. GOLDSCHMIDT (*Z. Met.* 13, (1921) 449). Isomorph mit Al, Cu, Ag, Au. P. SCHERRER (*Physikal. Z.* 19, (1918) 23). — In der *Natur* [s. a. S. 60, Z. 21 bis 23 v. o.] fast silberglänzende Kristalle auf der Grube Harstigen bei Pajsberg (Wermland) mit {111}, bisweilen allein, sonst am häufigsten; {100} und {110} sehr gewöhnlich, {551} nicht selten, {211} spärlich, {410} einmal. A. HAMBERG (*Z. Kryst.* 17, (1890) 253).

Zu S. 59, Z. 4 v. u. — Photographien durch Reduktion erhaltener mkr. Dauerobjekte: J. K. BOWMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1468).

Zu S. 59, letzte Zeile. — Gießt man die Schmelze (von 10 bis 15 g) auf Glas, so zeigt die Oberfläche der Lamelle, am schönsten die sich mit der Unterlage berührende, mehrfache Netzlinien. Beispielsweise erscheint an der untern Oberfläche in der Mitte ein Kristallit, den 3 größere Kristallite begrenzen, wobei mehrfache Grenzlinien an den Berührungsstellen der Kristallite und an den Stellen stärkster Krümmung auftreten. Bei der schnellen Krist. entstehen oft sehr schöne Dendriten-

systeme [s. a. R. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **116**, (1921) 21)] mit einer gezackten Linie, an der die Weiterentw. eines Dendriten durch die Begegnung mit andern Kristalliten oder Dendriten gehemmt wurde, und einer sie begleitenden ausgeglätteten. Diese ist, wie beim Aetzen oder leichten Verbiegen der Lamelle deutlicher hervortritt, die wirkliche Grenze zweier Gebiete von verschiedener kristallographischer Orientierung, während die zackige lediglich die oberflächliche Markierung der bei der Kristallisation entstandenen Grenzen darstellt. Diese Ausebnung vollzieht sich am schnellsten an Stellen stärkster Krümmung durch Ergänzung der konkaven Stellen des einen Kristalliten auf Kosten der konvexen des benachbarten, abwechselnd von beiden Seiten her, wenn der Sinn der Krümmung sich periodisch ändert. Aehnliche Grenzverschiebungen treten an der Oberseite der Lamelle auf, deren scheinbar regellos angeordnete kleine Kristallite in Wirklichkeit kristallographisch gleich orientierte Aeste von senkrecht zur Unterlage emporgewachsenen Dendriten sind. R. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 2).

Zu S. 60, Z. 2 v. o. — Zunächst S. 60, Z. 8 bis 13 v. o. — Bei ruhigem Erkalten der Schmelze auf einer Glasplatte erhält man schwierig auf der Oberfläche ein Netzwerk, wohl durch alleinige Wrkg. der Oberflächenspannung. F. Robin (*Rev. Mét.* **11**, (1914) 491). Nach dem Verf. von Stolba [S. 56 oben] erhaltene oktaedrische Dendriten mit den charakteristisch unter 90° angeordneten Achsen siehe bei N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin (*Z. anorg. Chem.* **92**, (1907) 440). — Da Zylinder beim Ziehen elliptischen Querschnitt annehmen, liegen Einzelkristalle vor. E. N. C. Andrade bei A. W. Porter (*Nat.* **111**, (1923) 362).

Zu S. 60, Z. 13 v. o. — Aetzen des polierten mit Pikrinsäure in Aceton legt ein mkr. zelliges Netzwerk blos, das bei Beseitigung der Oberflächenschicht durch Aetzen mit Pikrinsäure und darauf folgendes Polieren mit durch NH_3-W. angefeuchtetes Cr_2O_3 allmählich verschwindet. Dabei tritt noch ein weiter maschiges Netz hervor, das den bei der Verfestigung zuerst ausgeschiedenen Kristallen seine Entstehung verdankt. Diese Entw. der zellularen zur kristallinischen Struktur zeigt sich auch an der auf einer schrägen Glasplatte schnell erstarrten Schmelze. Die Neigung der Kristalliten, sich allmählich von ihrer Zellenform frei zu machen, tritt noch deutlicher in die Erscheinung an einem deformierten und dann angelassenen Barren. G. Cartaud (*Compt. rend.* **139**, (1904) 429).

Zu S. 60, Z. 16 v. o. — *Rekristallisieren* (*Einformen*) zeigt gewalztes (nicht schnell erstarrtes gegossenes) Pb, das also feine Körner unter Spannung enthält, schon bei gewöhnlicher Temp. (in längerer Zeit). Gegen 200° wird die Umwandlung stark beschleunigt. J. A. Ewing u. W. Rosenhain (*Proc. Roy. Soc.* **67**, (1901) 112; *Z. Kryst.* **36**, (1902) 84). Der grobkristalline spröde Zustand entsteht zuweilen so kräftig, daß das Walzblei reißt. Leicht wird Bleifolie grobkörnig; Rohre leichter als Bleche. Durch örtliches Einformen leidet die Wetterfestigkeit des Pb. Aetzmittel (Elektrolyte) begünstigen die Umwandlung bei gewöhnlicher Temp. Sie können auch nur die Oberfläche grob kristallinisch machen, während die innern Teile fein körnig bleiben. H. Baucke (*Intern. Z. Met.* **2**, (1912) 243). Die Rekristallisation verläuft sehr ähnlich wie bei Sn (Beginn nach halbstündigem Erhitzen auf 45°; bei 150° bleiben die neuen Körner verhältnismäßig klein). G. Tammann (*Nachr. Götting.* **1918**, 1; *C.-B.* **1919**, I, 322; *Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 171). Das Wachsen der Körner hängt von der Dauer und der Temp. des Erhitzens ab. In 40 Tagen konnten bei 260° bis 0.557 qmm große Kristallite erhalten werden. O. Bauer (*Mitt. Materialpr.* **31**, (1914) 357). Das Körnerwachstum in Pb-Blech durch Erhitzen auf 300° erfolgt besonders in der Nähe einer Biegestelle. F. Robin (*Compt. rend.* **155**, (1912) 586, 718). — Die zahlreichen Gleitlinien, die eine verbogene Lamelle zeigt, werden durch Erhitzen auf 200° nicht vermehrt. Vogel (7). [S. a. *a. a. O.*, S. 35.] — Grenzverschiebung der Kristallite beim Erhitzen: R. Vogel (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 301).

Zu S. 60, Z. 19 v. u. im 1. Absatz. — Die Wachstumsgeschwindigkeit der

aus konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. abgeschiedenen Kristalle steigt mit wachsender Stromdichte zunächst stark beschleunigt, dann verlangsamt an. In $Pb(C_2H_3O_2)_2$ wird sie durch Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ in dem Maße vermindert, wie die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konz. kleiner wird. Sie nimmt über 29 Amp./qcm um 830% zu, wenn die Stromstärke um 30% wächst, durch Konzentrierung der Stromlinien an den Spitzen; erreicht im günstigsten Falle 0.206 cm/Sek. bei 870 Amp./qcm. Die zur Abscheidung eines Pb-Ions nötige mittlere Zeit beträgt 1.5×10^{-7} Sek. bei 2200 Amp./qcm Stromdichte in der Achse des wachsenden Kristallfadens. A. Günther-Schulze (*Z. Elektrochem.* **28**, (1922) 119, 221).

Zu S. 60, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Durch Druck entstehen keine Zwillinge wie beim Zinn. P. Gaubert (*Compt. rend.* **159**, (1914) 680).

Zu S. 60, Ende des 1. Absatzes. — Die Bruchränder folgen den Kristallflächen (während normaler Weise der Bruch durch die Kristalle hindurchgeht) unmittelbar unter dem Schmp., bei der gewöhnlichen Temp. des gemäßigten Klimas nach einer gewissen Zeit, wenn die Kristalle regelmäßig ausgebildet sind. W. Rosenhain u. S. L. Archbutt (*Proc. Roy. Soc.* [A] **96**, 55; *C.-B.* **1919**, III, 806). — In Pb-Pulver beginnt (ähnlich wie in andern Metallen) bei 133° bis 141° Rekristallisation. Roh bestimmt durch Stehenbleiben eines Rührers. Bei höherer Temp. setzt er sich unregelmäßig wieder in Gang. Beim Abkühlen bleibt er etwa bei derselben Temp. stehen. Die Korngröße hat keinen Einfluß. Erhitzen in H statt in Luft liefert etwa dieselben Ergebnisse [gef. 144° bis 150°]. G. Tammann u. Q. A. Mansuri (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 122).

b) *Dichte.* — Zu S. 60, Z. 1 des letzten Absatzes. — $D.^{15/18}$ von natürlichem 11.372 (Mittel aus 4 Bestt.). Hamberg (257).

Zu S. 60, Z. 3 im letzten Absatz. — D. 11.337 [Ra-Pb 11.288] (Leere). Th. W. Richards u. Ch. Wadsworth (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 221). $D.^0$ 11.4 (ber. 9.68?, 7.86). J. J. van Laar (*Akad. Amst.* **1917**; *Z. anorg. Chem.* **104**, (1918) 134). D. beim abs. Nullpunkt ber. 12.830, Atomvol. 16.09. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 171). $D.^{25}_{4}$ je nach der thermischen Vorbehandlung 11.328 bis 11.333. E. Cohen u. W. D. Helderman (*Z. physik. Chem.* **89**, (1915) 733).

Zu S. 60, Z. 3 v. u. — Die Angaben, daß die D. durch hohen Druck abnimmt, sind nicht zuverlässig, da die D. erst nach Aufhören des Drucks bestimmt wurde, ihre Abnahme also eher wohl auf Elastizitätswrkg. zurückzuführen ist. G. Spezia (*Atti di Torino* **45**, (1910); *N. Jahrb. Miner.* **1911**, I, 8). Die D. eines Bleizylinders geht durch Zerquetschen bei Explosion etwas zurück. U. S. Bur. Mines (*J. Franklin Inst.* **188**, (1919) 568).

Zu S. 61, Z. 5 v. o. — Schwindungskoeffizient (von Handelsblei mit 1.27% Sn) beim Schm. im Mittel 0.82%. F. Wüst (*Metall.* **6**, (1909) 769).

Zu S. 61, Z. 9 v. o. — Ueber die D. von fl. Pb s. a. unter m, η).

Zu S. 61, Z. 13 v. o. — $D.^{15}_{4}$ von raffiniertem Oberharzer Weichblei 10.371; $D.^{600}_{4}$ 10.358, wenn der kubische Schwindungskoeffizient für 1° 0.000168 ist. R. Hoffmann u. W. Stahl (*Met. Erz* **18**, (1921) 547, 580). $D.^{327}$ 10.87. Pascal u. Jouniaux (*Compt. rend.* **158**, (1914) 414). $D.^{340}$ 10.896. M. Plüss (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 29). D. von fl. 10.71—0.00139 (t—327). Th. R. Hogness (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1621). D. bei 341° 10.64, 365° 10.62, 409° 10.57, 535° 10.40, R. Arpi (*Intern. Z. Met.* **5**, (1914) 162); bei 226.5° 10.780, 271° 10.719, 318° 10.654, 325° 10.645. C. Cattaneo (*Atti di Torino* **27**, (1891/2) 698).

Zu S. 61, Z. 15 v. o. — Zentrifugieren von geschm. Pb (9000 Umdrehungen/Sek.) ergibt im innern und äußern Teil keine merklichen Unterschiede der Dichte. J. Joly u. J. H. J. Poole (*Phil. Mag.* [6] **39**, 372; *C.-B.* **1920**, I, 749).

Zu S. 61, Ende des 1. Absatzes. — Das At.-Vol. weicht vom Mittel des der Isotopen außerordentlich wenig, teils positiv, teils negativ, ab. F. Soddy (*Nat.* **107**, 41; *Physik. Ber.* **3**, (1922) 14).

c) *Härte.* — Zu S. 61, letzte Zeile. — Härte nach Mohs 1.5, Kugeldruckhärte nach Brinell (100 kg, 10 mm) 3.8 bis 4.2, N. Kurnakow u. S. Shemtschushny

(*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 174); (500 kg) 7.9, M. LEVI-MALVANO u. O. CECCARELLI (*Gazz. chim. ital.* **41**, (1911), II, 317); (1 cm, 100 kg) 4.31. A. SSAPHOSHNIKOW u. J. KANIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 901; *C.-B.* **1908**, I, 111). Kegeldruckhärte nach dem Abschrecken 5. P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 174).

Zu S. 62, Z. 7 v. o. — Das Verhältnis der Härte zu der anderer Metalle ist das umgekehrte wie das der Kompressibilität [S. 817]. JOHNSTON. — Best. der Härte (periodische Funktion des At.-Gew.) durch Ermittlung des Widerstands gegen Durchdringung beim Stoß einer Halbkugel oder eines Konus: C. A. EDWARDS (*Engng.* **106**, (1918) 285). Dynamische Härte, Stoßdauer und Rückstoßkoeffizient einer Stahlkugel: G. MOREAU (*Ann. Physique* **14**, (1920) 306). — Die unter 30 kg Druck bestimmte Brinell-Härte ist gleich der unter 100 kg ermittelten. HANRIOT. Kaltbearbeiten erhöht die Härte, Druck je nach der Zeit. Das Selbstanlassen bei Zimmertemp. wächst mit der Deformation. A. L. NORBURY (*Met. Ind. Lond.* **22**, (1923) 504). Die Härte kann nach der Vorbehandlung und sogar an einem und demselben Stück erheblich schwanken. Z. B. war die eines Barrens von Kahlbaum im Mittel 2.21 (Brinell); nach dem Einschmelzen in neutralem Gas und langsamem Erstarren im Mittel 3.34; bei den einzelnen Bestt. 4.00, 3.02, 3.00. W. HEROLD (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 145). Ausglühen des Pb ändert die Brinellzahl nicht. HANRIOT (*Compt. rend.* **155**, (1912) 715). Pb läßt sich wie andere Metalle härten. P. NICOLARDOT (*Compt. rend.* **168**, (1919) 558). — Die Härte (innere Reibung) nimmt mit wachsender Temp. ziemlich stetig ab und beträgt beim Beginn des Schm. noch etwa 7% des Werts bei gewöhnlicher Temp. Im einzelnen beträgt die Kegeldruckhärte bei 300 Sek. Belastungsdauer:

t°	15	45	95	140	153	192	214	272	299	311	324
H	3.95	2.75	1.80	1.32	1.10	0.84	0.64	0.43	0.32	0.32	0.27

Bei 15 Sek. Belastungsdauer 15° 5.00, 70° 3.09, 112° 2.06, 150° 1.44, 213° 1.01, 297° 0.50, 323° 0.40. P. LUDWIK (Verss. mit K. SCHIMMER) (*Z. physik. Chem.* **91**, (1916) 237, 240, 246). Brinellhärte bei −50° bis +150°; Beziehung des Temp.-Koeffizienten zum Schmp.: K. ITÔ (*Sc. Rep. Tôhoku* [I] **12**, (1923) 137). — Koeffizient der innern Reibung 0.29. HARTMANN bei MESNAGER (*Compt. rend.* **126**, (1898) 517). [S. a. Fließvermögen unter f).]

Zu S. 62, Ende des 1. Absatzes. — Die Härte wächst wenig durch kleine Zusätze von Bi, etwas mehr durch Sn, viel mehr durch Sb, Cd und Ag, am meisten durch Mg. Sie bleibt dann durch Glühen fast ungeändert bei Zusatz von Bi, Sn und Ag, vermindert sich etwas bei Cd und ändert sich mit der Konz. wechselnd bei Mg und Sb. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 161; *Z. Ver. d. Ing.* **60**, (1917) 547). An Brinellhärte erhält man durch Na (2.5%) 5° bis 6°, Ca (1%) 15. Mg (unter 1%) und As (in der Regel nicht mehr als 0.5%) härten gut. Sb darf 18 bis 20% nicht übersteigen (Eutektikum 13%). Seine Wrkg. wird durch Cu-P sehr verstärkt; die des Mg durch Sn beeinträchtigt. Ni (2%) härtet stark. Hg ist brauchbar. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 446). Zusammenfassendes über Härtung durch Na, Ca, Mg, Sb, Ni, Hg bei A. BENCKE (*Gießz.* **17**, (1920) 351). [S. a. bei den einzelnen Legierungen.]

d) *Zähigkeit.* — Zu S. 62, Z. 4 im 2. Absatz. — Trotz seiner Schmiedbarkeit läßt sich Pb nicht ziehen, weil die die Kristalle verkittende M. nicht stark genug ist, um zusammenzuhalten und die Beanspruchung auf die deformierbaren Kristalle zu übertragen. Z. JEFFRIES (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 394).

Zu S. 62, Ende des 2. Absatzes. — Bei ständigem Ziehen durch das gleiche Gew. nimmt die Zähigkeit nach einiger Zeit ab und nimmt dann wieder gleich bleibenden Wert an. E. N. DA C. ANDRADE (*Proc. Roy. Soc.* [A.] **84**, (1910) 1). — Einen ungefähren Anhalt für die Zähigkeit gibt die Schmeidigkeit (das Ausweichen des Randes eines durch einen eindringenden Stahlkegel hervorgerufenen Risses). P. LUDWIK (*St. Eisen* **40**, (1920) 1547).

e) *Festigkeit.* — Zu S. 62, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Die Zugfestigkeit verhält sich zu der anderer Metalle umgekehrt wie die Kompressibilität [S. 817]. JOHNSTON.

Zu S. 62, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Zugfestigkeit wächst stark mit sinkender Temp. F. A. u. C. L. LINDEMANN (*Nernst-Festschr.* **1912**, 264). — Röntgendurchstrahlung zum Feststellen von Hohlräumen: G. RESPONDEK (*St. Eisen* **38**, (1918) 837, 872).

f) *Dehnbarkeit und Brüchigkeit.* — Zu S. 62, Z. 3 im letzten Absatz. — Draht kann nicht durch Ziehen, wohl aber durch Walzen oder Pressen erhalten werden. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 237).

Zu S. 62, letzte Zeile. — Drähte, die durch Strecken gerissen sind, zeigen an ihrer Oberfläche ringförmige Bildungen, als ob der Draht aus gleichen scheibenartigen Schichten bestünde. Die Zerreißfläche ist elliptisch. E. N. DA C. ANDRADE (*Phil. Mag.* [6] **27**, (1914) 869).

Zu S. 63, Ende des 1. Absatzes. — Fließdruck (Pb Kahlbaum, Durchmesser des Kolbens 8.66 mm) 6.6 kg/qmm, N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* **45**, 1004; *C.-B.* **1913**, II, 1726); (Dm. des Kolbens 8.6, des Ausflußkanals 2.81 mm) 8.8 bis 10.6, bzw. (Kolben 15.25 mm) 12.4 bis 16.4. N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* **64**, 1909) 174). Das Fließvermögen ist etwa gleich dem des Zn, niedriger als das des Sn, höher als das des Sb und noch mehr als des Al, etwa doppelt so groß wie das des Cu. D. SAITO u. K. HAYASHI (*Mem. Coll. Eng. Kyoto Univ.* **2**, (1919) 83). — Bei der Verw. wird das Pb spröde und brüchig, wohl durch Vergrößerung der Körner unter dem Einfluß von Wärme [S. 60 u. 813], BAUER; durch Körnigwerden der interkristallinen M., vielleicht mit Unterstützung durch schwache Oxydation. H. S. RAWDON (*Met. Ind. Lond.* **19**, (1921) 171). Telegraphenkabel werden brüchig, wohl weil durch lange Beanspruchung die Kohäsion der Kristalle leidet. L. ARCHBUTT (*Met. Ind. Lond.* **18**, (1921) 341; *Trans. Faraday Soc.* **17**, (1921) 22). Die Brüchigkeit, die Pb nach langer schwacher Beanspruchung annimmt, beruht darauf, daß die elastische kristalline Phase sich schnell deformiert, während die viskose amorphe es nur langsam (wie Pech) tut. Daher erfolgt der Bruch an den Umgrenzungen der Körner. Z. JEFFRIES (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 347). — Zug macht nur die interkristalline M. leichter angreifbar durch (saure) Fll. H. S. RAWDON, A. I. KRYNITSKY u. J. F. T. BERLINER (*Chem. Met. Engng.* **26**, (1922) 109).

g) *Elastizität und Kompressibilität.* — Zu S. 63, Z. 1 im 2. Absatz. — Elastische Konstanten bei 18° eines gegossenen Stabes: Dehnungsmodul 1660 kg-Gew./qmm, Schubmodul 570, Poissonsche Zahl 0.45, Kompressibilität $k \times 10^6 = 2.0$, PHYS.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Met.* **12**, (1920) 181).

Zu S. 63, Z. 17 im 2. Absatz. — Elastizitätsgrenze, -modul und Starrheitsmodul verhalten sich zu denen anderer Metalle umgekehrt wie die Kompressibilität [s. unten]. JOHNSTON.

Zu S. 63, Z. 11 v. u. — Verhältnis von Youngs Modul bei 0° abs. zu dem bei 0° 1.80. A. MALLOCK (*Proc. Roy. Soc.* [A] **95**, (1919) 429). Beeinflussung des Elastizitätsmoduls (kg/qmm) durch die Temp. nach R. R. KOCH u. R. DIETERLE (*Ann. Phys.* [4] **68**, (1922) 457):

t°	13	89	150	198	250
E	2010	1930	1790	1685	1560

Mit steigender Temp. nimmt die Steifigkeit (T) schnell in steigendem Maße ab, bis sie beim Schmp. verschwindet. Das logarithmische Decrement (λ) bleibt bis 100° ungeändert und wächst dann schnell. T. KIKUTA (*Sci. Rep. Tôhoku* **10**, (1921/22) 150). Im einzelnen nach KIKUTA (144):

t°	125	52	90	122	148	184	225	258
$T \times 10^{-10}$	7.098	6.320	6.030	5.645	5.360	4.810	4.495	3.485
λ	0.1247	0.1280	0.1254	0.1429	0.2052	0.2983	0.4532	0.6580

Zu S. 63, Z. 8 v. u. — Torsionsmodul (T) (1.431 mm dicker, 375.8 mm langer Draht in der Leere) nach K. R. KOCH u. C. DANNECKER (*Ann. Phys.* [4] **47**, (1915) 217):

bei t°	20	50	100	150	200	235
T	780	743	667	597	539	244 (etwa)

Der Torsionskoeffizient ist bei 100° um etwa 80% kleiner als bei 0°. N. KATZENELSOHN (*Ueber den Einfluß der Temp. auf die Elastiz. der Metalle, Dissert., Berlin* 1887, 60).

Zu S. 63, Z. 4 v. u. — Kompressibilität bei 20° 2.35×10^{-6} Megabar (2% größer als kg/qcm), TH. W. RICHARDS u. E. P. BARTLETT (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 470); 2.33. RICHARDS (*a. a. O.*, 1646). Lineare durch 12000 kg/qcm (verglichen mit Fe mit 23.73, 1.46, 5.6): $-\chi \times 10^7 (30^0) = 23.73$, $-\frac{1}{x}\left(\frac{dx}{dp}\right)_\tau \times 10^5 = 1.46$, $+\frac{1}{x}\left(\frac{dx}{d\tau}\right)_p \times 10^4 = 5.6$. P. W. BRIDGMAN (*Proc. Acad. Wash.* **8**, (1922) 361; *C.-B.* **1923**, I, 492).

Zu S. 64, Ende des 1. Absatzes. — Die Kompressibilität ist [nach bereits bekannten Zahlen] kleiner als bei K, Na; größer als bei Sn, Bi, Cd, Al, Zn, Ag, Cu, Pd, Pt. J. JOHNSTON (*J. Wash. Acad.* **1**, 260; *J. Am. Chem. Soc.* **34**, 788; *Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 367). — Sie wächst langsamer als der Druck. L. H. ADAMS, E. D. WILLIAMSON u. J. JOHNSTON (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 12). — Kompressibilität zwischen der Temp. der fl. Luft und +165°: E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **33**, (1910) 65, 1239). — Druck (6000 Atm.) bewirkt kein Fließen. W. HALLOCK (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, (1887) 277).

Auf S. 64 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

g[a]) *Diffusion.* — Diffusion von Pb in Pb in festem Zustande (etwa 46° unter dem Schmp.) jedenfalls kleiner als 0.0001 qcm/Tag, 300 mal langsamer als die von Au in Pb, J. GRÓH u. G. v. HEVESY (*Ann. Phys.* [4] **65**, 216; *C.-B.* **1921**, III, 856); in fl. Zustande (343°) 2.2 qcm/Tag, sodaß das At. etwa 3 mal so schnell diffundiert wie (unter sonst gleichen Umständen) das Ion. [Vgl. S. 812.] G. v. HEVESY (*Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 363; *C.-B.* **1921**, III, 994).

h) *Schall.* — Zu S. 64, Ende des 2. Absatzes. — Schallgeschwindigkeit bei 15° bis 20° 1227.4 m/Sek. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 21).

k) *Optische Eigenschaften.* β) *Eigenstrahlung.* — Zu S. 64, Z. 12 im 5. Absatz. — S. a. J. CR. CHAPMAN (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **16**, 399; *C.-B.* **1912**, I, 1360).

Zu S. 64. Ende des 5. Absatzes. — Verteilung der Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlung: M. BALTRUSCHAT u. H. STARKE (*Physikal. Z.* **23**, (1922) 403).

γ) *Andere optische Eigenschaften.* — So lies auf S. 64 im vorletzten Abschnitt und fahre gleich fort: — Reflexionsvermögen 63% von dem des Cu. L. AUSTIN u. H. STARKE (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 292).

Zu S. 64, Z. 7 im vorletzten Abschnitt. — Atomrefraktion $AR_{H\alpha} = 18.89$. E. KRAUSE u. M. SCHMITZ (*Ber.* **52**, (1919) 2150).

Zu S. 64, Ende des vorletzten Absatzes. — Kleinste Teilchen sind für die Polarisation des Lichts allseitig submkr. M. A. SCHIRMANN (*Physikal. Z.* **23**, 441; *C.-B.* **1923**, III, 1059). — Brechungsindex von geschm. 0.415, Absorptionskoeffizient 1.76, beide unabhängig von der Temp. A. K. ASTER (*Phys. Rev.* [2] **20**, (1922) 349).

Auf S. 64 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

δ) *Photoelektrisches Verhalten.* — Mit abnehmender Dicke des Pb-Blättchens überwiegt der von austretendem ultravioletten Licht hervorgerufene photoel. Effekt den von einfallendem verursachten immer mehr, bis das Verhältnis konstant wird. O. STUHLMANN (*Phil. Mag.* [6] **22**, (1911) 854).

l) *Verhalten gegen besondere Strahlen.* — Zu S. 65, Z. 6 v. o. — γ-Strahlen erregen Elektronen mit 3 Hauptgeschwindigkeiten. C. D. ELLIS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **99**,

261; *C.-B.* **1921**, III, 1379). Art der durch γ-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlung: A. H. COMPTON (*Chem. N.* **122**, 133; *C.-B.* **1921**, III, 920). Anteil der Fluorescenzstrahlung in ihr: A. H. COMPTON (*Phil. Mag.* [6] **41**, 749; *C.-B.* **1921**, III, 919).

Zu S. 65, Z. 9 v. o. — Die Sekundärstrahlung besteht (wie auch bei C, Al, Zn, Sn) aus zwei verschieden durchdringenden Bestandteilen, von denen der eine gestreute primäre K_1-Strahlung, der andere wahrscheinlich zerstreute K_2-Strahlung ist. K. W. FR. KOHLRAUSCH (*Physikal. Z.* **21**, (1920) 193). Nur 1 von 6000 α-Teilchen dürfte beim Auftreffen auf Pb γ-Strahlung erzeugen. Ihre Stärke ist um 50% größer als bei Sn. Absorptionskoeffizient in Pb unverändert 1.8 cm^{-1}. Die Absorptionskurve der weichern Strahlung ist gleich der für Pt, Au, Sn. F. P. SLATER (*Phil. Mag.* [6] **42**, (1921) 904; *C.-B.* **1922**, I, 608). — Schutzwrkg. gegen X- und γ-Strahlen im Vergleich zu Bleigummi, Bleiglas und andern Stoffen: G. W. C. KAYE u. E. A. OWEN (*Chem. N.* **127**, 122; *C.-B.* **1923**, III, 1197). Absorptionskoeffizient der γ-Strahlung von RaB: F. P. SLATER (*Phil. Mag.* [6] **44**, (1922) 300).

Zu S. 65, Z. 21 v. o. — Elektronenemission durch Röntgenstrahlen: G. SHEARER (*Phil. Mag.* [6] **44**, (1922) 793).

Zu S. 65, Z. 18 v. u. im 1. Absatz. — Die vom Pb ausgesandten Sekundärstrahlen sind mit negativer Elektrizität geladen. P. CURIE u. G. SAYNAC (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1013). Benutzbar zum Messen der Stärke der Röntgenstrahlung. Absorptionskoeffizient: G. HOLTSMARK (*Ann. Phys.* [4] **10**, (1903) 522).

Zu S. 65, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — X-Strahlen-Spektrum s. a. S. 113 und 829.

Zu S. 65, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Massen-Absorptionskoeffizient monochromatischer Röntgenstrahlen von $\lambda = 0.708$ Å.-E. μ : D. = 101.7, K. A. WINGÅRDH (*J. Phys.* **8**, 363; *C.-B.* **1922**, III, 859); für Wellen über der K-Grenze = $510\,\lambda^3 + 1$ (0.17—0.7 Å.-E.). Zwischen 0.148 und 0.491 Å.-E. absorbiert Pb schwächer als Ag. F. K. RICHTMYER (*Phys. Rev.* [2] **17**, 264; **18**, 13; *C.-B.* **1921**, III, 758; **1922**, III, 226). Kritische Frequenz der K-Absorptionskante 21.58×10^{18} sec^{-1}. W. E. WILLIAMS u. B. L. WORSNOP (*Nat.* **108**, (1922) 306). Absorptionsspektrum von X-Strahlen, L-Serie; Verhältnis von Absorption zu Emission: W. DUANE u. R. A. PATTERSON (*Proc. Acad. Wash.* **8**, (1920) 509; *C.-B.* **1921**, III, 85). Kritische Absorptionswellenlänge in der K-Serie: W. DUANE, H. FRICKE u. W. STENSTRÖM (*Proc. Acad. Wash.* **6**, (1910) 607; *C.-B.* **1921**, III, 757). Absorptionsgrenzfrequenz der K-Serie $\lambda \times 10^8 = 0.1424$. W. DUANE u. T. SHIMIZU (*Phys. Rev.* [2] **14**, (1919) 522).

Zu S. 65, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Elektrisierung durch X-Strahlen: C. G. BEDREAG (*Ann. Jassy* **10**, (1920) 235; *C.-B.* **1921**, III, 1264).

Zu S. 65, Ende des 1. Absatzes. — Als sekundäre Strahler beeinflußt Pb die Wrkg. von X-Strahlen auf kolloide Au-Lsg. nicht, hebt die Reifung der Sole von Hg, Pt, Pd, Rh auf. CLUZET u. KOFMAN (*Compt. rend. Soc. Biol.* **86**, (1922) 49).

m) *Thermische Eigenschaften.* α) *Verschiedenes.* — Zu S. 65, Ende des vorletzten Absatzes. — Siehe L. HOLBORN, K. SCHEEL u. F. HENNING (*Wärmetab. d. Phys.-Techn. Reichsanst.*, Braunschweig **1919**). — Kritische Temp. (ber. aus der des Hg = 1000 abs.) 2000° abs. C. M. GULDBERG (*Christ. Vidensk. Selsk. Förh.* **1887**; *Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 234).

β) *Ausdehnung durch die Wärme.* — Zu S. 66, Z. 1 v. o. — Lineare Ausdehnung zwischen 0° und —190° — 5.12, +100° 2.92 mm/m. PHYS.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Met.* **12**, (1920) 183).

Zu S. 66, Z. 3 v. o. — Ausdehnungskoeffizient des fl. s. unter η) [S. 820].

γ) *Leitvermögen für Wärme.* — Zu S. 66, Z. 7 des 2. Absatzes. — Wärmeleitfähigkeit in Watt-cm^{-1}-$Grad^{-1}$ bei 0° 0.350, W. MEISSNER (*Ann. Phys.* [4] **47**, (1915) 1040), 0.351 (umgerechnet), CH. H. LEES (*Phil. Trans.* [A] **208**, (1908) 437); bei 18° 0.349, MEISSNER, 0.347, LEES, 0.346. JAEGER u. DIESSELHORST. [So ist der Name des zweiten Forschers auch auf Z. 5 im 2. Absatz von S. 66 zu lesen.] Wärmeleitfähigkeit eines gegossenen reinen Stabes bei 18° 0.35, 100° 0.34 Watt-cm^{-1}-$Grad^{-1}$, Temp.-Koeffizient —0.2‰. PHYS.-TECHN. REICHSANST. (182).

Zu S. 66, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit steigender Temp. bis zum Schmp. ab, beim Schm. schnell, dann langsam. S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* **8**, (1919) 169).

Zu S. 66, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Mit dem Druck nimmt die Wärmeleitfähigkeit proportional zu. P. W. BRIDGMAN (*Phys. Rev.* [2] **18**, (1921) 115). — Verhältnis der thermischen zur el. Leitfähigkeit nach PHYS.-TECHN. REICHSANST. (182):

bei t°	−252.8	−183.0	0	+18	100
$\lambda/\varkappa \times 10^8$	28	217	670	720	960,

für reines (gegossen) bei 18° 715, 100° 938. PHYS.-TECHN. REICHSANST. $\lambda/\varkappa$ ist nur unterhalb des Schmp. der abs. Temp. proportional. KONNO.

δ) *Spezifische Wärme.* — Lies statt Z. 1 im letzten Absatz auf S. 66: — Mittlere spez. Wärme bei 17° bis 100° 0.03100, 17° bis —79° 0.02919, 17° bis —190° 0.02856; daraus wahre spez. Wärme bei —150° 0.0279, —100° 0.0283, —50° 0.0289, 0° 0.0297, +50° 0.0308. H. SCHIMPFF (*Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 271, 281). [Zusammenstellung der früheren Bestt. *a. a. O.*, 275.]

Zu S. 66, Z. 2 im letzten Absatz. — Von Pb, D. 11.32, bei 18° 0.031, 100° 0.032 (cal_{15}/g Grad), Temp.-Koeffizient +0.3‰. PHYS.-TECHN. REICHSANST.

Zu S. 66, Z. 9 im letzten Absatz. — Mittlere spez. Wärme in Durchschnittswerten von 5 Beobachtern (und eigene Bestt.) zwischen 18° und 100° 0.0306 (ebenso) und 200° 0.0318 (0.0314) und 300° 0.0327 (0.0320). P. SCHÜBEL (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 95).

Zu S. 66, Z. 5 v. u. — (aus $PbSO_4$ reduziert) im Durchschnitt bei 19° bis 48° 0.0315. H. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/5) 75). S. MAGNUS unter ε).

Zu S. 67, Z. 7 v. o. — Statt „355" lies „378". — Der Quotient aus spez. Wärme und abs. Temp. hat bei T = 26° einen Höchstwert. Bei dieser Temp. wird die At.-Wärme annähernd gleich der anderer Metalle. F. MICHAUD (*Compt. rend.* **171**, (1920) 241).

Zu S. 67, Ende des 1. Absatzes. — Zusammenhang mit der Thermokraft: W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 2136).

ε) *Atomwärme.* — Gleich hier hinter lies im 2. Absatz auf S. 67: — Mittlere Atomwärme bei 17° bis 100° 6.41, 17° bis —79° 6.04, 17° bis —150° 5.91; wahre bei —150° 5.77, —100° 5.85, —50° 5.97, 0° 6.14, +50° 6.37, SCHIMPFF (294, 295); unter konstantem Druck (konstantem Vol.) bei —100° 5.86 (5.68), 0° 6.14 (5.83), 50° 6.33 (—), 100° 6.50 (6.03), 200° 6.87 (6.21), 300° 7.08 (6.23), SCHÜBEL (108, 115); mittlere Atomwärme bei 18° bis 100° 6.409 ± 0.001, 16° bis 256° 6.606 ± 0.009, A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 607); unter konst. Vol. (von Pb mit 0.012 Cu, 0.072 Fe, 0.011 Zn) bei 0° 5.72, 100° 5.98, 200° 6.22, 300° 6.50, beim Schmp. 6.58. Beim Schmp. fest 7.43, fl. 7.04. I. IITAKA (*Sci. Rep. Tôhoku* **8**, (1919) 99; *Rev. Mét.* **17**, (1920) II, 343).

Zu S. 67, Z. 3 im 2. Absatz. — Bei —76.8° bis —3° 6.22. NERNST, KOREF u. LINDEMANN.

Zu S. 67, Z. 7 im 2. Absatz. — Nach W. NERNST u. F. A. LINDEMANN (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 821) [von verschiedenen Beobachtern ermittelte Zahlen]:

T	23.0	28.3	36.8	38.1	85.5	90.2	200	273	290	332	409
C_p	2.96	3.92	4.40	4.45	5.65	5.71	6.13	6.31	6.33	6.41	6.61

Zu S. 67, Ende des 2. Absatzes. — Atomwärme nach W. NERNST (*Ann. Phys.* [4] **36**, (1911) 432):

t°	0	—30	—150	—180	—200	—210	—220	—230	—240	—250
	6.31	6.25	5.89	5.74	5.53	5.37	5.12	4.73	4.08	2.96

ζ) *Wärmebehandlung und Schweißbarkeit.* — So lies im vorletzten Absatz auf S. 67 und füge gleich an: — Nach Kaltbearbeitung beginnt Rekristalisation gegen 45°. Bei 150° bleiben die neuen Kristallite ziemlich klein. G. TAMMANN (*Nachr. Götting.* **1918**, 1). [S. a. S. 813.]

η) *Schmelzen.* — Zu S. 67, Z. 6 im letzten Absatz. — Schmp. 328.4° (reines Pb von KAHLBAUM). H. TSUTSUMI (*Sc. Rep. Tôhoku* [1] 7, (1918) 93). Erstarrungspunkt (N-Thermometer) 327.3, A. L. DAY u. R. B. SOSMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **33**, (1912) 517); von 2 Handelsproben im Mittel 328.78° (auf das Luftthermometer bezogen, gemessen mit dem Pt-Thermometer). E. H. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc.* **48**, (1890) 223). [S. a. bei den thermischen Unterss. der verschiedenen Legierungen.]

Zu S. 67, Z. 7 v. u. — Schmp. 296.2°. A. V. TIDBLOM (*Acta Lund.* **10**, (1873/74), *Termoelektriska undersökningar*, 6).

Zu S. 67, Z. 3 v. u. — In der für das Schm. eines Drahtes vom Durchmesser d (mm) gültigen Formel für die Stromstärke $J = a \times d^{3/2}$ ist a = 10.8. W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* **44**, (1888) 109).

η) *Schmelzen.* — Zu S. 68, Z. 12 v. o. — D.D. [s. a. S. 61 u. 814] des geschm.:

t°	327 (Schmp.)	400	600	800	1000
D.	10.875	10.85	10.71	10.49	10.45

nach der Formel für das spez. Vol. (bei 327° bis 969°) $v = 1/10.875 [1 + 35 \times 10^{-6} (t - 327) + 93 \times 10^{-9} (t - 327)^2]$. P. PASCAL u. A. JOUNIAUX (*Compt. rend.* **158**, (1914) 415; *Rev. Mét.* **11**, (1914) 474, 477). Das bei 325° geschm. Pb hat D. 10.645, Ausdehnungskoeffizienten 0.0_3129, Oberflächenspannung 51.94 mg/mm mit dem Temp.-Koeffizienten (398° bis 498°) 0.0_3287, spez. Kohäsion 9.778 qmm mit dem Temp.-Koeffizienten 0.0_3166. H. SIEDENTOPF (*Ueber Capillaritätsconst. geschm. Metalle, Dissert., Göttingen* **1897**, 35, 39). Oberflächenspannung beim Schmp. (327°) 444 Dyn/cm. TH. R. HOGNESS (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1621).

Zu S. 68, Z. 18 v. o. — Sehr kleine Kugeln kann man in der Na_2CO_3-Perle am Pt-Draht schm. G. A. GOZDORF (*Chem. N.* **54**, (1886) 232).

Zu S. 68, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — Viskosität bei 330° η $(cm^{-1}\, g\, sek^{-1}) = 0.032$ nach der Meth. der schwingenden Scheiben. CH. E. FAWSITT (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1299; *Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 230). Sie ist von der Größenordnung 0.03. Uebereinstimmende Werte können nach der Durchflußmeth. im Kapillarapp. nicht erhalten werden. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 32). — Viskositätskoeffizient bei 400° 0.0160, 500° 0.0144. R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 156).

ϑ) *Sieden und Verdampfen.* — Zu S. 68, Z. 4 im letzten Absatz. — Sdp. 1580°. H. VON WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 333).

Auf S. 68, Z. 9 im letzten Absatz lies: KRAFFT mit KÜCH u. HAAGN. — Auf der folgenden statt „1690": „1713, 1703".

Zu S. 68, Z. 11 im letzten Absatz. — Aus dem Beginn der Verdampfung in der Kathodenleere ($T_{verd.} = 633°$) ber. sich die Siedetemp. darin ($T_0 = 1.8\, T_{verd.}$) 1140° und die bei 760 mm zu 1700° abs. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 231). — Verhältnis abs. Sdp.: abs. Schmp. = 3.0 (bei vielen andern Metallen 1.8). W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 287).

Zu S. 68, Z. 8 v. u. — Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. Dämpfe ab, wie die Wrkg. auf die photographische Platte zeigt. Sie ist schwächer als bei Zn, Cd, Mg. W. J. RUSSELL (*Proc. Roy. Soc.* **63**, (1898) 106; *Chem. N.* **77**, (1898) 167). Ein Ag-Blatt, das über einer dünnen Schicht Pb-Pulver in feuchter Atm. hängt, ist nach 24 Stdn. deutlich angegriffen. C. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 222).

Zu S. 69, Z. 5 v. o. — Dampfdruck nach O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 89):

t°	1275	1365	1415	1447	1470	1555
mm	73	166	289	370	407	758

Zu S. 69, Z. 8 v. o. — Dampfdruck bei 600° abs. 2.34×10^{-9} mm, bei 1200° 4.35×10^{-1}; allgemein $\log p = 7.908 - 9923/T$. In diese Formel passen auch die Werte von WARTENBERG's. Latente Verdampfungswärme ber. bei 0° abs. 67000 ± 1000 WE.; bei 1200° 45350. Chemische Konstante C = 1.8 ± 0.2 (ber. 1.853). A. C. EGERTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **103**, (1923) 469).

Zu S. 69, Z. 10 v. o. — Die Dampfdrucke stimmen bis 1319° mit der Formel von Ramsay-Young, nur bis 1003° mit der von F. A. Henglein (*Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 431; *C.-B.* **1921**, I, 480) überein. Ch. K. Ingold (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 2419).

Zu S. 69, Z. 12 v. o. — Bestt. von Dampfdrucken oberhalb 2000° abs. fallen unrichtig aus. Van Laar. — Für die Dampfdrucklinie ber. sich die Formel $\log p = -9521/T + 5.05$, für die Sublimationslinie $\log p = -10030/T + 5.54$. J. A. M. van Liempt (*Z. anorg. Chem.* **114**, (1920) 110).

Zu S. 69, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Ber. kritische Temp. 3598° abs., aus dem Sdp. im Kathodenlicht ($T_0 = 1417$), Walden; 2696°. W. Herz (*Z. Elektrochem.* **24**, (1918) 49); 3460° bzw. 3000°; kritischer Druck 370 bzw. 490 Atm. J. J. van Laar (*Akad. Amst.* **20**, (1918) 492; *Z. anorg. Chem.* **104**, (1918) 91). Daraus ber. Sdp. bei Atm.-Druck 1870°. Mott (285).

Zu S. 69, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Verdampft, wenn der Induktionsfunke zwischen Pb-Elektroden übergeht, und schlägt sich auf einem in die Funkenbahn gebrachten durchlöcherten Glimmerblättchen als gelbe dünne PbO-Haut nieder. W. N. Hartley (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 88). — Pb-Dampf leuchtet in der Kathodenstrahlen-Leere, noch in weiter Entfernung von dem erzeugenden, zwischen geschm. Pb und anodischem Fe in einem Quarzrohr übergehenden Lichtbogen. R. J. Strutt (*Rad.* **11**, (1919) 200; *C.-B.* **1922**, I, 797). — Wärmeinhalt bei verschiedenen Drucken: L. H. Adams (*J. Wash. Acad.* **12**, (1922) 407).

n) *Magnetische Eigenschaften.* — Zu S. 69, Z. 2 im 2. Absatz. — Stellung in der diamagn. Reihe: M. Faraday (*Exper. Unterss.* **21**, (1845) Nr. 2362).

Zu S. 69, Z. 7 im 2. Absatz. — Magnetische spez. Suszeptibilität (Pb als Barren mit 0.008 % Fe) $\chi \times 10^6 = -0.12$; nimmt mit wachsender Temp. etwas, beim Schmp. stärker ab; nachher merklich unverändert. K. Honda (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1046, 1062).

Zu S. 69 Ende des 2. Absatzes. — Atommagnetismus s. S. 114 und 829.

o) *Elektrische Eigenschaften.* 1. *Leitfähigkeit.* — Zu S. 69, Z. 1 im letzten Absatz. — Die el. Leitfähigkeit bei einem Bleidraht kann infolge mangelnder Gleichförmigkeit bis zu 4.6 % abweichen, Kirchhoff u. Hansemann (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 415), bis 2.3 %. W. Herold (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 141).

Zu S. 69, Z. 3 im letzten Absatz. — Leitfähigkeit (in Ohm^{-1}-cm^{-1}) $\varkappa \times 10^{-4}$ bei 0° 5.19, W. Meissner (*Verh. d. physik. Ges.* **16**, (1914) 262; *Ann. Phys.* [4] **47**, (1915) 1040), 5.09, Ch. H. Lees (*Phil. Trans.* [A] **208**, (1908) 426); bei 18° 4.83, Meissner, 4.78, Lees, 4.84. Jaeger u. Diesselhorst. Verhältnis von $\varkappa$ bei 273.1° abs. zu 373.1° (20.3°) abs. 1.420 (0.0299). Meissner. [Zahlen anderer Beobachter a. a. O.]

Zu S. 69, Z. 9 im letzten Absatz. — Leitfähigkeit (Ohm^{-1}-cm^{-1}) eines gegossenen Stabes nach Phys.-Techn. Reichsanst. (*Z. Met.* **12**, (1920) 182):

bei t°	−252.8	−183.0	0	+18	100	Temp.-Koeff. ‰
$\varkappa \times 10^{-4}$	173	175	5.2	4.8	3.6	4.20 (18° bis 100° 4.28)

Zu S. 69, Z. 12 v. u. — Widerstand beim Schmp. des festen 48.1×10^{-6}, des fl. 99.3×10^{-6}; Verhältnis 3.27. H. Tsutsumi (*Sci. Rep. Tôhoku* [1] **7**, (1918) 93).

Zu S. 70, Z. 7 v. o. — Spez. Widerstand bei 226.5° 0.767, 271° 0.746, 318° 0.724, 325° 0.720; Temp.-Koeffizient −0.00065. C. Cattaneo (*Atti di Torino* **27**, (1891/2) 698). Spez. Widerstand nach S. Konno (*Sci. Rep. Tôhoku* **10**, (1921/22) 60):

t°	20	100	222	302	327	329	331	338	345	450	551	577
$W \times 10^6$	21.0	25.6	34.1	40.8	43.4	50.8	67.6	81.5	83.0	87.4	91.8	93.0

Zusammenstellung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Tempp.: A. Schulze (*Z. Met.* **15**, (1923) 157). Spez. Widerstand und spez. Leitfähigkeit von fl. Pb nach P. Müller s. S. 720.

Zu S. 70, Z. 16 v. o. — Verhältnis des Widerstandes W bei der abs. Temp. T° zu dem bei 0° (W_0) nach Meissner:

T°	373.8	295.1	273.1	91.7	21.8
W/W_0	1.423	1.090	1	0.303	0.035

Verhältnis des Widerstandes $W_T : W_{273}$ bei $T = 273°$: 1.000, 197° : 0.7096, 80° 0.2687, 20° 0.0462. H. SCHIMANK (*Ann. Phys.* [4] 45, (1914) 706).

Auf S. 70, Z. 18 v. o. lies: — (100_α) eines bei 200° angelassenen Drahtes (4. Reinheitsstufe) .....

Zu S. 70, Z. 25 v. u. — Supraleitfähigkeit beginnt bei 7.2° Kelvin, wie auch bei U-Pb. Die Leitfähigkeiten beider Arten sind bis 14.2° K. gleich. H. KAMERLINGH ONNES u. W. TUYN (*Arch. néerland.* [3 A] 6, (1923) 293).

Zu S. 71, Z. 7 v. o. — Kalthämmern erhöht den Widerstand sehr wenig. L. GUILLET u. M. BALLAY (*Compt. rend.* 176, (1923) 1800; *Rev. Mét.* 20, (1923) 398).

Zu S. 71, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Leitfähigkeit eines Drahtes bei 0° 4.785, nach 100stündigem Anlassen bei 123° 4.674; bei 123° 3.171. HEROLD (142).

2. *Thermoelektrische Eigenschaften.* — Zu S. 71, Z. 12 im zweiten Absatz. — Thermo-EMK. in Millivolt gegen Cu zwischen 0° und 100° 208, TAIT; zwischen 17.5° und 100° 211.96, 180° 416.35. H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* 139, (1904) 1203). Thermokraft bei höherer Temp. gegen Ag; Beziehungen zur spez. Wärme bei konstantem Vol.: W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1922) 2136).

Zu S. 71, Z. 2 nach der Tabelle. — Die Thermo-EMK. (gegen Pt) steigt linear mit der Temp., auch nach dem Schm. H. PÉLABON (*Ann. Physique* [9] 13, (1920) 169).

3. *Elektromagnetisches.* — Zu S. 71, Z. 2 v. u. — Rotationskoeffizient des Halleffekts (nach andern Beobachtungen) + $0.0_4 9$. Koeffizient des transversalen thermomagnet. Potentialeffekts $Q \times 10^6 = 5$? H. ZAHN (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 178, 200).

Zu S. 72, Z. 5 v. o. — Peltier-Effekt bei Thermoelementen aus Pb und Sn-Sb- sowie Sn-Cd-Amalgam: A. BATTELLI (*Atti dei Linc.* [4] 3, 404; *J. B.* 1887, 295).

Zu S. 72, Ende des 1. Absatzes. — Thomsoeffekt zwischen 100° und 400° abs.: G. BORELIUS (*Physikal. Z.* 22, (1921) 618); G. BORELIUS u. F. GUNNESON (*Ann. Phys.* [4] 65, (1921) 520).

4. *Elektrische Entladungen.* — So lies auf S. 72, S. 1 im 2. Absatz und füge an: — S. a. S. 57, 76, 809, 810, 112, 829.

Zu S. 72, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Resonanzpotential 1.26 (ber. 1.198 aus Linie a = 10291), Ionisationspotential 7.93 Volt. F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. H. F. STIMSON (*Phil. Mag.* [6] 40, 73; *C.-B.* 1920, III, 504).

6. *Elektromotorisches Verhalten.* — Zu S. 72, Z. 2 im letzten Absatz. — Ladet sich beim Schütteln im Glasrohr im Hochvakuum positiv (weil es nicht vollständig entgast ist? sonst negativ?) auf. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* 5, (1921) 260, 262). — Kontakt-Potential (gegen Au), wenn die Oberfläche frisch geschabt oder mit W. oder A. bedeckt ist; Einfluß der Temp.: J. ERSKINE-MURRAY (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 129, 132, 142). — In *Schmelzen* von $PbCl_2$ und K_2PbCl_4 ist das Potential etwa das theoretische. J. BROWN (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 80, 87).

Zu S. 73, Z. 12 v. o. — Potential (in $Pb(NO_3)_2$) gegen die HgCl-Elektrode -0.403 ± 0.003 Volt, gegen die H-Elektrode -0.120 ± 0.003, W. K. LEWIS (*Die Komplexbildung zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* 1908, 155), gegen HgCl-(H-)Elektrode 0.420 (0.137) bei 0.1 g-Mol. $Pb(NO_3)_2/l$, 0.412 (0.129) bei 0.001. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 207).

Zu S. 73, Z. 23 v. o. — Normalpotential gegen K_2PbO_2-Lsg. in 8.42 n. KOH bei 18° $\varepsilon_h = -0.613$ Volt, gegen K_2PbO_2-K_2PbO_3 + 0.208, gegen K_2PbO_3 -0.203, bei sinkender KOH-Konz. unedler. G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 289). Potential in $Na_2S_x (x \geq 1)$-Lsg. gleich dem des Pt (und PbS). G. TRÜMPLER (*Z. physik. Chem.* 99, (1921) 9).

Zu S. 73, Z. 26 v. o. — In 0.1 n. NaSH-Lsg. 0.816 Volt (ber. 1.089). L. ROLLA (*Gazz. chim. ital.* 43, (1913) II, 545).

Zu S. 74, Z. 10 v. u. im vorletzten Absatz. — Potential in $Pb(C_2H_3O_2)_2$

—0.089 Volt, A. von Oettingen (*J. South Africa*, Jan. u. Febr. 1899) bei S. B. Christy (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 369); in KCN [wahrscheinlichste Werte; andere s. bei von Oettingen und bei Christy (361, 368, 385)] nach Christy (392):

Normalität des KCN	1	1/10	1/100	1/1000	1/10 000	1/100 000	1/1 000 000	Wasser
Volt	+0.200	0.160	0.110	0.070	0.050	0.040	0.040	0.040

Zu S. 74, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Durch Bewegung wird das Potential gegen $Pb(NO_3)_2$-Lsg. um 0.002 Volt stärker positiv. Die Uebergangsschicht um das Pb herum, die durch die Bewegung aufgehoben wird, ist in W. und Säuren verdünnter als der übrige Elektrolyt, im alkal. konzentrierter. Wie Bewegung wirkt Belichtung. St. Procopiu (*J. Chim. Phys.* 19, (1921) 121). — Hartes (gewalztes) Pb ist bei 20° um 0.12 Millivolt stärker negativ als das weiche. W. Spring (*Bull. Acad. Belg.* 1903, 1074).

Zu S. 75, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — Wie die Zellen mit gesättigter Na_2SO_4-Lsg. [S. 75] sind auch die mit angesäuerten Sulfatlsgg. von Ni, Co, Zn oder Mn genügend konstant (von 4 bis 5 Tagen nach der Herst. an). Alle sind reproduzierbar. Mit verd. Lsgg. nimmt die EMK. nach einiger Zeit ab. Ungeeignet sind die Sulfate von K, Li, Mg, Cd. Die EMK. einer Zelle mit $CuSO_4$ ist viel kleiner. M. G. Mellon u. W. E. Henderson (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 676).

9. *Zerstäubung.* — Zu S. 76, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 57 und S. 809.

C. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Luft, Sauerstoff und Ozon.* — Zu S. 76, Z. 2 v. u. — In trockner Luft die erste deutlich sichtbare Färbung der Oberfläche in 90 Jahren. Die Anfangsgeschwindigkeit beträgt 219 $\mu\mu$/Min. bei 15°. Bei 290° und 315° entstehen in kurzer Zeit sehr leuchtende Anlauffarben. Die Schichtdicke des Oxyds steigt bei 290° von 164 $\mu\mu$ in 0.5 Min. auf 352 in 8 Min., bei 315° von 164 in 0.5 Min. auf 387 in 4.5 Min. (ber. 168, 338; 180, 376). G. Tammann u. W. Köster (*Z. anorg. Chem.* 123, (1922) 219, 217).

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffoxyde.* — Zu S. 78, Z. 9 im vorletzten Absatz. — N_2O und NO geben beim Erhitzen Anlauffarben. E. Schröder u. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 128, (1923) 201). NO wird bei 600° langsam bis zu 86.6% zers. E. Müller u. H. Barck (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 313, 319).

d) *Gegen Schwefel, Selen und ihre gasförmigen Verbindungen.* — So lies auf S. 78, Z. 1 des letzten Absatzes.

Zu S. 78, Z. 3 im letzten Absatz. — H_2S wirkt in Ggw. von Luft bei Zimmertemp. auf Pb. Die Skala der Anlauffarben wird sehr langsam durchlaufen. Tammann u. Köster (220).

e) *Gegen Halogene und gasförmige Halogenverbindungen.* — Zu S. 79, Z. 6 im 2. Absatz. — Feuchte Cl-, Br- und J-haltige Luft erzeugt beständige Anlauffarben. Die Farbe der Schicht wird (wie bei andern Metallen) von ihrer Dicke bedingt, die von der Zeit t nach $y^2 = 2pt$ abhängig ist. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 111, (1920) 176; *St. Eisen* 42, (1922) 615). Die Schichtdicke (Anlaufkonstante) nimmt bei Cl und Br mit der Zeit parabolisch, mit der Temp. stark zu, ohne unterhalb des Schmp. von ihr unabhängig zu werden. Z. B. wächst sie bei 225° (wenn Luft durch 0.0003 g-Mol. Cl_2 in 1 l W. streicht) von 245 $\mu\mu$ in 20 Sek. auf 490 in 90 Sek., bei 290° (0.0033 g-Mol. Br_2) von 300 in 20 auf 700 in 115 Sek. (ber. im erstern Falle aus der Geschwindigkeit der Verdickung von 28×10^{-10} qmm/Min. 238 und 503, im letztern aus 44×10^{-10} 297 und 710). Tammann u. Köster (204, 207).

Zu S. 79, Z. 9 v. u. im 2. Absatz. — Die Anlaufkonstante ist von der Temp. unabhängig. Die Dicke der Anlaufschicht durch J-Dampf, die Luft aus einer Lsg. von 0.022 g-Mol. J_2 und 0.06 g-Mol. KJ in 1 l entw., steigt von 164 $\mu\mu$ bei 15° und 4 Min. auf 409 $\mu\mu$ bei 167° und 25 Min. (ber. aus der Geschwindigkeit der Verdickung von 64.8×10^{-10} qmm/Min. 161 bis 403). Tammann u. Köster (203).

Zu 79, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — HCl wird beim Erhitzen zers. Die Rk. ist umkehrbar. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1889) 91).

Zu S. 79, Z. 11 im 2. Absatz. — Entropieänderung der Rk. mit J: R. H. GERKE (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1684).

h) *Gegen andere Elemente.* — Zu S. 80, Z. 3 im letzten Absatz. — 3.ª Pb löst bei 1555° (Sdp.) 0.094% Graphit, bei 1415° 0.046, bei 1170° 0.024. O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 76).

Zu S. 80, Z. 10 v. u. — 6a. Ra-Emanation führt sehr schwer in C über. Aus $Pb(ClO_3)_2$-Lsg. entstehen sehr wenig CO_2 und CO. W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* **42**, (1909) 2930).

i) *Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde sowie gegen Alkalisulfide.* — Zu S. 82, Z. 15 v. u. — Ueber Pb als Anode in NaOH s. S. 831.

Zu S. 82, Z. 4 v. u. — Statt „1890" lies „890".

k) *Gegen Ammoniak und Ammoniumsalze.* — Zu S. 83, S. 4 v. o. — Vor HODGKINSON u. BELLAIRS ist einzufügen: „Nitrit bildet sich nicht", hinter der Literatur (*Proc. Chem. Soc.* **11**, (1895) 9).

l) *Gegen Säuren des Stickstoffs und deren Salze.* — Zu S. 83, Z. 1 im 3. Absatz. — NaN_3 in 30%ig. Lsg. löst bei der Elektrolyse mit 0.45 Amp./qdm eine Bleianode wenig (1.3 bzw. 5.07% der ber. Menge). Unter Gasentw. an der Anode sammelt sich unten eine gelbe Fl. an, während sich die Anode mit einem rötlichbraunen losen Ueberzug (wahrscheinlich PbN_6 oder einem anderen Nitrid [Azid]) bedeckt, der sich in verd. HNO_3 leicht, in H_2SO_4 langsamer unter Brausen löst. Dieser bildet sich namentlich auf Drehanoden (2 Amp./qdm), die dadurch etwas an Gew. zunehmen. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 822).

Zu S. 83, Z. 1 im letzten Absatz. — Vollständig von HNO_2 freie HNO_3 wirkt nicht. Oxydation befördert das Lösen. Harnstoff verlangsamt es etwas. A. QUARTAROLI (*Gazz. chim. ital.* **53**, (1923) I, 345).

Zu S. 84, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — $Fe(NO_3)_3$ und $FeCl_3$ beschleunigen die Einw. von 20%ig. HNO_3. B. C. BANERJI u. N. R. DHAR (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 76).

Zu S. 84, Z. 5 im letzten Absatz. — Sd. KNO_3-Lsg. liefert basisches Bleinitrit-Nitrat [S. 263], auch basisches Nitrat [S. 272]. [Ueber Einw. von KNO_3 auf Pb s. a. S. 811.]

Zu S. 85, Z. 5 v. o. — Sd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. liefert basisches Bleinitrit [S. 241] oder basische Nitritnitrate [S. 242, 252]. Ueber die Einw. auf Pb bei gewöhnlicher Temp. s. a. S. 811, über die B. des Bleibaums S. 808.

m) *Gegen Säuren des Schwefels und deren Salze.* — Zu S. 86, Z. 2 v. o. — Angriff des Pb beim Konzentrieren von H_2SO_4: A. FRISAK (*Met. Erz* **19**, (1922) 200). — Kolloide (Dextrin, Gummi, Agar) verlangsamen die Lösungsgeschwindigkeit in H_2SO_4 (0.5 n.), proportional der adsorbierten Menge, ähnlich wie bei W. [S. 827]. FRIEND u. VALLANCE.

Zu S. 87, Z. 26 v. u. — Cu begünstigt (wie Zn) die Zerstörung des Pb der H_2SO_4-Kammern. WM. G. MC KELLAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **40**, (1921) 137). Während reines Pb mit 96%ig. H_2SO_4 Gas bei 190° bis 200° entw. und bei 300° bis 312° $PbSO_4$ bildet, entsteht dieses schon bei 200° in Ggw. von mehr als den geringsten Spuren Cu. Für Cu liegt die gefährliche Zone zwischen 0.03 und 0.045%. Parkes-Pb mit 0.03% Cu verhält sich etwa wie reines. D. W. JONES (*J. Soc. Chem. Ind.* **39**, 221; *C.-B.* **1920**, IV, 635).

Zu S. 89, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Lsg. von Nitroschwefelsäure (NO_2,SO_3H) in konz. H_2SO_4 wird durch Pb langsam unter B. von Nitro-

sodisulfonsäure ($NO,2SO_3H$) gebläut. P. SABATIER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 255; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 787).

Zu S. 89, nach dem vorletzten Absatz. — 5. Salpeterschwefelsäure wirkt wenig, am wenigsten bei geringem W.-Gehalt. [Tabelle und Diagramm im Original.] P. PASCAL, GARNIER u. LABOURRASSE (*Bull. soc. chim.* [4] **29**, (1921) 701).

n) *Gegen Halogensäuren und deren Salze.* — Zu S. 90, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — 8ª. Entropieänderungen des Rkk. mit Silberhalogeniden: R. H. GERKE (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1684).

o) *Gegen andere anorganische Verbindungen.* — Zu S. 90, Z. 1 v. u. — Quarzglas wird von den Dämpfen stark angegriffen. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 4775).

Zu S. 91, nach Z. 3 v. o. — Molybdat in HCl-Lsg. wird durch fein verteiltes Pb quantitativ zu Mo^{III}, $SnCl_4$ zu $SnCl_2$ reduziert. W. D. TREADWELL (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 806). — Aus geschm. $SnCl_2$ und seinen Gemengen mit Alkalichloriden wird Sn ausgeschieden, das sich mit dem Pb legiert. L. PEETZ (*Metall.* **1**, (1904) 287). — Aus verd. Cu-Lsgg. scheidet sich rotbraunes stark bleihaltiges Cu ab. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 639). Aus wss. $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ fällt Cu. Bei 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ in 60 l W. löst sich der Nd. ziemlich leicht vom Pb, das bei 10° bis 16° nach 14 Tagen etwa 3 At. gegen 1 At. Cu ausgetauscht hat. Die blaue Lsg. wird im verschlossenen, bis oben gefüllten Gefäß grün, dann gelb durch B. von $PbO,Pb(NO_2)(NO_3)$, schließlich (während zugleich N_2O_3 durch NH_3 ersetzt wird) farblos unter B. von $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)NO_3$ (bei Spuren von Nitrit). Im Nd. findet sich neben Cu basisches Bleinitrat und grünes basisches Kupfernitrat. Weniger verd. Lsgg. (1 Mol. in 4 l W.) entw. Gas, das in 100 Vol. 83.5 N_2O_5, 6.5 N_2O_3 und 10 N enthält. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 211 [I]). $CuSO_4$ wird nicht angegriffen, weil sich das Pb beim Eintauchen gleich mit $PbSO_4$ bedeckt. Aehnlich wird die Rk. in konz. $CuCl_2$-Lsg. aufgehalten. In sehr verd. und in $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. fällt 1 At. Pb 1 At. Cu. Nach 3 Tagen ist die Rk. noch nicht beendet, aber schon Pb (wahrscheinlich nicht nur infolge Oxydation) im Ueberschuß verbraucht. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 272 [II]). Cu und Ag werden aus ihren [sauren] Phosphat-Lsgg. gefällt. H. W. GILLETT (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 338). — Geschm. AgCl liefert $PbCl_2$. C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 230). Aus verd. Ag-Lsgg. fällt dunkles Ag-Pb, dem bald krist. Ag folgt. MYLIUS u. FROMM. Für die Ag-Verbb. gilt im wesentlichen dasselbe wie für die Cu-Verbb. Ein von dem Bleistabe sich leicht lösender Nd. verlangt eine Lsg. von nicht mehr als 1 Mol. $AgNO_3$ in 20 l W. Aus dieser fällt Ag zuerst ziemlich schnell, dann sehr langsam, vollständig in 4 oder 5 Tagen, wenn auf 1 Mol. $AgNO_3$ 1 At. Pb kommt (BERGMANN verbrauchte für 216 g Ag 505, statt 414 g Pb). Die Fl. wird gelb durch $PbO.Pb(NO_2)(NO_3)$. Dieses wird (in 14 Tagen) durch Pb weiter reduziert zu $2PbO,Pb(NO_2)_2$, sodaß der Gesamtverlust auf über $1^1/_2$ At. Pb (für 1 At. Ag) steigt. Ein kleiner Teil des Pb bleibt in der Fl., die gleichzeitig etwas NH_3 aufweist, der größere mischt sich dem Nd. als basisches Salz bei. Verd. Lsgg. (0.05 bis 0.1 Mol. $AgNO_3$ in 1 l) entw. kein Gas, konzentriertere (0.33 Mol.) einige Blasen N_2O_5. SENDERENS (I). Die Rkk. erfolgen viel schneller (die erste in wenigen Stunden, die zweite in 2 bis 3 Tagen), als wenn von vornherein Pb auf $Pb(NO_3)_2$ wirkt. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 504). Für Ag_2SO_4 und $AgC_2H_3O_2$ gilt dasselbe wie für die Cu-Verbb. Bei sd. $AgC_2H_3O_2$-Lsg. im geschlossenen Rohr sind nach 12 Tagen 0.024 g Pb im Ueberschuß verbraucht. SENDERENS (II). Auf der photographischen Platte gibt Pb deutliche Eindrücke, wohl durch δ-Strahlen. W. W. STRONG (*Am. Chem.*

J. 42, (1909) 147). — Verd. Au-Lsgg. scheiden tief schwarzes Au-Pb ab. MYLIUS u. FROMM.

Zu S. 91, Ende des 1. Absatzes. — Aus verd. Lsgg. fällt kristallinisches Pt-Pb mit viel Pb, ähnlich Ir-Pb. MYLIUS u. FROMM.

p) *Gegen kohlenstoffhaltige Säuren und deren Salze.* — Zu S. 91, Z. 3 im 2. Absatz. — KCN-Lsg., durch die Wechselstrom geht, wirkt nicht oder nicht merklich. Selbst bei 100 bis 200 Amp./qdm ist die Gasentw. unbedeutend. A. BROCHET u. J. PETIT (*Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 366).

Zu S. 91, Z. 5 v. u. — 7.[a] Citronensäurelsg. (konz.), die mit $NaNO_3$ versetzt ist, löst. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 730).

q) *Gegen andere organische Stoffe.* — Zu S. 92, Z. 21 v. u. — Wrkg. in 12 Monaten in verschlossenen Röhren. Baumwollsamenöl greift wenig an, Mineralschmieröl stärker als das Messing. REDWOOD.

Zu S. 93, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — 11[a]. Phenolhaltiges Urteeröl greift an (Gew.-Abnahme 1.1 mg/qcm). KAISER-WILHELM-INST. F. KOHLENF. (*Brennstoffchem.*, 1. 1. 1921; *Z. Met.* 13, (1921) 191).

Zu S. 93, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — 12.[a] Die Nitrobenzol-Reduktion durch H wird von Pb (eben aus PbO oder Pb_3O_4 reduziert) katalysiert. Fe begünstigt, NaOH und MgO in größern Mengen beeinträchtigt, Cu (5 %) vernichtet die Aktivität. C. O. HENKE u. O. W. BROWN (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 324; *C.-B.* 1923, I, 507). — 12.[b] Ketone werden an Pb-Kathoden in geringer Menge zu Kohlenwasserstoffen red. Nach RENGER entsteht Bleialkylen. J. TAFEL (*Ber.* 42, (1909) 3146).

Zu S. 93, Ende des 1. Absatzes. — 14. Methylenjodid wirkt unter Gasentw. V. THOMAS (*Compt. rend.* 174, (1922) 465). — [Ueber den Angriff durch organische Stoffe s. a. S. 798.]

r) *Gegen Wasser.* r[1]) *Gegen destilliertes.* α) *Gegen gewöhnliches destilliertes.* — Zu S. 93, Z. 3 v. u. — Der Angriff erfolgt gleichmäßig über die ganze Oberfläche, wie sonst nur bei der Korrosion von Metallen durch Säuren, weil das Gel ($Pb(OH)_2$) kristallinisch wird. G. D. BENGOUGH u. J. M. STUART (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 108).

β) *Gegen gasfreies.* — Zu S. 94, Z. 3 im 2. Absatz. — W. allein wirkt nicht. J. C. THRESH (*Analyst* 46, (1921) 270).

γ) *Bei Gehalt an Sauerstoff.* — Zu S. 95, Z. 5 v. o. — Ueber die Vorgänge bei der Oxydation des Pb s. a. S. 184, 843, 199, 852, 202 und 854.

Zu S. 95, Z. 12 v. u. — O in der Luft und im W. bewirkt nur ein Anfressen des Pb. Es entsteht $Pb(OH)_2$, das sich kolloid löst. A. SCALA (*Ann. d'Ig.* 30, (1920) 35; *C.-B.* 1921, II, 103).

ε) *Bei Gehalt an Sauerstoff und Kohlendioxyd.* — Zu S. 96, Z. 3 v. u. — Der kristallinische perlmutterglänzende Ueberzug besteht zum größten Teil aus $3PbO,2CO_2,H_2O$. L. BOURGOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 224).

r[3]) *Gegen unreines Wasser.* 1. *Verschiedenes.* — Zu S. 99, Z. 4 im 2. Absatz. — Angriff von Pb-Röhren durch W. (Uebersicht) sowie Schutzmaßregeln gegen Vergiftung: H. KLUT (*Das Wasser* 16, (1920) 151). Im W. gel. fremde Bestandteile bilden in Ggw. von O l. Oxyde oder Hydroxyde, die bis zur Sättigung in Lsg. bleiben, wenn sich nicht andere Stoffe damit verbinden. Die Lsg. ist kolloid und so grob dispers oder leicht adsorbierbar, daß sie schon durch ein feines Papierfilter zers. wird. In Ggw. von Säuren entstehen l. Salze, die durch jedes Filter gehen, oder unl., die das Pb vor weiterm Angriff schützen. Dies kann auch durch l. Salze geschehen, wenn sie $Pb(OH)_2$ vorfinden. THRESH.

Zu S. 99, Z. 20 v. u. — Leitungswasser, das wenig angriff, löste nach Durchlüften in 24 Stdn. bis zu 3.7 mg/l, nach Zusatz von $Ca(OH)_2$ nur 0.2 bis 0.3 mg. G. A. STUTTERHEIM (*Pharm. Weekbl.* 57, (1920) 530).

Zu S. 99, Z. 17 v. u. — Alkalität oder Acidität eines natürlichen W. an sich sind von geringer Bedeutung. Alkalihydroxyde vermindern nur im Ueberschuß den Betrag an PbO. HNO_3,HNO_2 und ihre Salze verhalten sich ebenso wie andere; die im Moor-W. vorkommenden Mengen wirken nicht. H_2SO_4 und Sulfate verzögern die Oxydation des Pb nicht. Dasselbe gilt von NaCl in den Mengen, wie sie im Oberflächen-W. vorkommen. Es fällt etwas Pb aus der Lsg., besonders in Ggw. von CO_2. Phosphate machen das W. dauernd trübe. CO_2 trübt in wenigen Min. O-haltiges W. bei 0.1 T. in 100 000 T.; bei mehr nicht, oxydiert aber viel Pb und verwandelt in $PbCO_3$. Letztere Fällung wird auch durch Citronen-, Wein- und Chinasäure und ihre Salze in sehr verd. Lsg. verhindert. Ameisen-, Essig- und Benzoesäure wirken kaum. SiO_2 und in mehrmals stärkerm Maße alkal. Na-Silikat verzögern die Oxydation des Pb und verhindern sein Lösen. J. C. THRESH (*Analyst* 47, (1922) 459 [II]).

Zu S. 100, Z. 14 v. u. im 1. Absatz. — Trinkwasser löst Pb durch die Ggw. von Säuren. SCALA.

Zu S. 100, Ende des 1. Absatzes. — Der Angriff durch Fll., namentlich saure, wird durch Zug unterstützt, der die entstehende interkristalline Sprödigkeit befördert. Die Körner an sich werden nicht verändert. H. S. RAWDON, A. I. KRYNITSKY u. J. F. T. BERLINER (*Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 109). [S. a. S. 816.]

2. *Einfluß der Anionen einfacher Salze.* α) *Nitrite und Nitrate.* — Zu S. 101, Ende von Abschnitt α). — S. a. die Einw. von NH_4-Verbb. auf Pb, S. 83.

4. *Einfluß der Kationen.* β) *Calciumverbindungen.* — Zu S. 105, Z. 2 v. u. — Die Lsg. von $Ca(OH)_2$ greift (wie die von NaOH) stark an, wenn nicht die Luft ausgeschlossen ist. An trocken bleibenden Orten können Bleiröhren ohne Gefahr der Zerstörung mit $Ca(OH)_2$ oder Cement verputzt werden. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317).

γ) *Eisenverbindungen.* — Zu S. 107, Z. 1 im 2. Absatz. — Enthält das W. Fe, so schlägt sich dieses auf dem Bleirohr nieder und schützt es. G. A. STUTTERHEIM (*Pharm. Weekbl.* 57, 529; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 310).

6. *Einfluß organischer Stoffe.* — Zu S. 107, Z. 3 v. u. — Kolloide (Dextrin, Gummi, Agar) erniedrigen die ätzende Wrkg. des W. bedeutend, sodaß diese z. B. bei 0.2 % Agar nur 1.4 % des Angriffs durch reines W. beträgt. Ist x die von 1 g Pb adsorbierte Menge Kolloid, C seine Konz. in der Lsg. und k eine Konstante, so ist $x = k\sqrt[n]{C}$. Dieser Menge ist die Schutzwrkg. proportional. J. A. N. FRIEND u. R. H. VALLANCE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 466).

Zu S. 108, Ende des 1. Absatzes. — Moorwässer oxydieren in 24 Stdn. 1.15 bis 13 T. Pb/100 000 T. W. Für die Einw. der einzelnen Bestandteile gilt das unter r³, 1. [s. oben] Gesagte. Carbonate vermindern die Oxydation des Pb wesentlich nur in Ggw. größerer Mengen organischer Stoffe. Viel wirksamer ist Natriumsilikat. THRESH (II, 500).

s) *Im Boden.* — Zu S. 108, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Praktisch ist jede Zerstörung elektrol. Art. L. A. STENGER (*Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 965); J. W. SHIPLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* 41, (1922) 311). Die Ortsströme entstehen durch Unterschiede im Gefüge, Verunreinigungen zwischen den Kristalliten oder verschieden konz. Lsgg. NH_4NO_2 scheint durch B. von PbO zu schützen. Na_2CO_3 befördert den Angriff sehr. 4 bis 10 Milliamp. zerstören kathodisches Pb nicht. SHIPLEY.

t) *Katalytische Wirkungen.* — Zu S. 108, Z. 1 im letzten Absatz. — Die Rk. zwischen H und O bei gewöhnlicher Temp. wird durch Pb-Folie nicht beschleunigt, auch nicht nach anodischer Oxydation. F. F. Rupert (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 407).

Zu S. 108, Z. 3 v. u. — Die Reduktion von Nitrobenzol wird katalytisch beeinflußt. Siehe S. 826. — Die Oxydation organischer Stoffe (Indigo- und Methylenblau, Malachitgrünleukobase usw.) in Gläsern, in denen Pb mit W. 8 Tage gestanden hat, ist eine katalytische Wrkg. der Ionen, die dadurch entsteht, daß (wie bei andern Metallen) kleinste Mengen Pb, die von Glas adsorbiert waren, sich lösen. W. Falta u. M. Richter-Quittner (*Biochem. Z.* **115**, (1921) 39). — Die Zuckerinversion wird in 10%ig. Lsg. bei 100° stark beschleunigt. L. Lindet (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 476).

Allgemeines über Legierungen und Verbindungen, teilweise einschließlich des Metalls.

I. Legierungsfähigkeit und -art. Zu S. 109, Z. 2 in diesem Abschnitt. — S. a. S. 159/60 und S. 836/7.

Zu S. 109, Z. 10 v. u. — Die Schmelzen mit 34.5 bis 87 % Cu bilden 2 Schichten. Die Temp.-Grenzen für das Bestehen der Doppelschicht sind der Erstarrungspunkt der obern Schicht (340°) und 375°. B. Bogitsch (*Compt. rend.* **161**, (1915) 416).

Zu S. 109, Z. 3 v. u. — Die Diffusionsgeschwindigkeit von Pb in 0.1%ig. Amalgam gegen Hg beträgt bei 9.4° 1.50 ccm/Tag. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 20).

Zu S. 110, Ende des 1. Absatzes. — Gußzink und seine Legierungen (mit Al und Cu) dürfen nicht über 1.3% Pb enthalten. E. H. Schulz (*Z. Met.* **13**, (1921) 177).

II. Physikalische Eigenschaften. — Gleich hier hinter lies auf S. 110 Z. 1 im 2. Absatz. — Radius des At. Pb 1.90 Å. W. L. Bragg (*Phil. Mag.* [6] **40**, (1920) 169). — Ein Platzwechsel der Pb-Atome im Mol. tritt nicht ein, wenn sie fest an O gekettet (wie im Tetraphenylblei und Diphenylbleinitrat), wohl aber, wenn sie abdissoziierbar (wie im $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(C_3H_3O_2)_4$, Bleiformiat, $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$) sind. G. v. Hevesy u. L. Zechmeister (*Ber.* **53**, (1920) 911).

A. *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 110, Z. 10 im 2. Absatz. — Rotguß wird durch mehrere Hundertteile Pb besser bearbeitbar, dünner fl. und besser gießbar. Bis 6% Pb leidet die Festigkeit nicht. J. Czochralski (*Z. Met.* **13**, (1921) 171). Bis 1.5% vergrößern Festigkeit und Zähigkeit von Kanonenmetall (85 Cu, 5 Sn, 10 Zn), vermindern die Härte. Größere Mengen wirken umgekehrt. R. T. Rolfe (*Met. Ind. Lond.* **19**, (1921) 253; *Engng.* **112**, (1921) 580; *J. Inst. Met.* **26**, (1922) 85). — Gesetzmäßigkeit der Molekularvolumina der Verbb. im Vergleich zu denen anderer Elemente von gleicher Kristallform: F. A. Henglein (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 81).

B. *Optische Eigenschaften.* a) *Spektrum.* β) *Bogenspektrum.* — Zu S. 111, Z. 12 v. u. im 2. Absatz. — Neue Linien. Von der gesamten Menge lassen sich ²/₃ in eine scharfe und eine diffuse Serie ordnen. V. Thorsen (*Naturw.* **11**, (1923) 78). Im Absorptionsspektrum tritt zuerst bei 700° bis 800° eine Linie auf: 2823 Å., die dem Normalzustand des Pb-At. entspricht und die Grundlinie einer scharfen Nebenserie bei der Emission ist. W. Grotrian (*Naturw.* **11**, (1923) 255). — Das Spektrum bevorzugt die Kathode. Werden die Pb-Salze einem wagerechten Bogen durch einen darunter brennenden Hilfslichtbogen gleichmäßig zugeführt, so ist keine Linie an der Kathode stärker als an der Anode. A. St. C. Dunstan u. B. A. Wooten (*Astrophys. J.* **54**, (1921) 65; *C.-B.* **1922**, III, 322). Mit der Stromstärke ändert sich Art und Stärke der Linien.

A. de Gramont (*Compt. rend.* **170**, (1920) 31). Funkenlinien treten im Bogenspektrum auf bei starken el. Feldern (22000 Volt/cm), bei einem Bogen mit hohem Widerstand und geringer Ionisation, namentlich bei Einschaltung eines Fl.-Tropfens und bei niedriger Temp. Ein kurzlebiger Bogen gibt zunächst (während der Ausbildung der Fl.-Schicht bis zu ihrer Zerstörung) Funkenlinien von etwa der Stärke wie bei Kondensatorentladungen, dann gut entwickelte Bogen- und Flammen- sowie schwache Funkenlinien. Auch in H und Leuchtgas erscheinen die Funkenlinien namentlich im Anfang. A. de Gramont u. G. A. Hemsalech (*Compt. rend.* **173**, (1921) 278; *C.-B.* **1922**, III, 106); Hemsalech u. De Gramont (*Phil. Mag.* [6] **43**, (1922) 287).

Zu S. 111, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Für $\lambda = 4058$ bis 3573 zeigen im Linienspektrum die Wellenlängen der Isotopen Unterschiede. F. R. Merton (*Proc. Roy. Soc.* [A] **96**, (1920) 388; **100**, (1921) 84; *C.-B.* **1920**, I, 768; **1922**, I, 852). Die Linien im Bandenspektrum des $PbCl_2$ sind für gewöhnliches Pb weniger scharf als die des U-Pb und liegen bei längern Wellen (mittlerer Unterschied etwa 0.055 Å.). Das Trägheitsmoment des Pb-Mol. ist (Quantenzahl 50) 8.10^{-39} g/qcm. L. Grebe u. H. Konen (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 546; *C.-B.* **1922**, I, 529).

Zu S. 111, Ende des vorletzten Absatzes. — Bogenspektrum in der Leere: J. C. McLennan, J. F. T. Young u. H. J. C. Ireton (*Proc. Roy. Soc.* [A] **98**, (1920) 95).

δ) *Funkenspektrum.* — Zu S. 112, Z. 12 im 2. Absatz. — Charakteristischste Linien im Spektrum der Mineralien besonders 665.6 (Rot), 560.7 und 537.2 (Grün), 438.6 und 424.6 (Indigo); an zweiter Stelle 600.2 (Rot), 520.1 und 500.5 (Grün), 406.2 (Violett). A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 215).

Zu S. 112, Z. 18 v. u. im 2. Absatz. — Im äußersten Ultraviolett 3 oder 4 Dubletts (wie anscheinend auch im Bogenspektrum). Wellenlängen (Stärke) 1821.7 (10) u. 1796.3 (10), 1726.5 (1), 1710.9 (2), 1682.1 (4) u. 1671.6 (4), 1553.2 (3), 1439.7 (3) u. 1434.4 (3), 1406.5 (2). L. u. E. Bloch (*Compt. rend.* **172**, (1921) 803).

Zu S. 112, Z. 18 v. u. im 2. Absatz. — Die Wellenlänge von λ 4058 ist beim gewöhnlichen Pb um 0.0044 Å. kleiner als bei Ra-Pb. W. D. Harkins u. L. Aronberg (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1328).

Zu S. 112, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — Funkenspektrum im He: McLennan, Young u. Ireton.

ζ) *Verschiedenes.* — Zu S. 113, letzte Zeile im vorletzten Absatz. — Das X-Strahlen-Spektrum [s. darüber auch S. 65 u. 818] erhält scharfe Linien bei Anw. von Pb-Pulver. H. Küstner (*Physikal. Z.* **23**, (1922) 257). Es stimmt mit dem Corpuscularspektrum gut überein. M. de Broglie (*Compt. rend.* **173**, (1921) 1157). Wellenlängen in der L-Serie: D. Coster (*Z. Phys.* **4**, (1921) 183). Kritische Potentiale der M-Linien im Röntgenstrahlenspektrum: P. A. Ross (*Phys. Rev.* [2] **18**, 336; *Physikal. Ber.* **3**, (1922) 490).

b) *Andere optische und Strahlungseigenschaften.* — So lies auf S. 113, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 113, Z. 6 im letzten Absatz. — At.-Refraktion (aus dem Brechungsindex des Triphenyläthylbleis) $AR_{H\alpha} = 18.89$. E. Krause u. M. Schmitz (*Ber.* **52**, (1919) 2150). Atomrefraktion und -dispersion sind selbst bei völlig homolog gebauten Verbb., wie den gesättigten Bleitetraalkylen mit primären Alkoholradikalen, nicht konstant. G. Grüttner u. E. Krause (*Ann.* **415**, 338; *C.-B.* **1918**, II, 888).

Zu S. 113, Z. 2 v. u. — Unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen gibt $PbSO_4$ bei Rotglut hell violettes Licht, mit $MnSO_4$ gelbes (Bande von $\lambda = 656$ bis etwa 530, Maximum bei etwa 580); PbO + MnO keine Phosphorescenz. L. de Boisbaudran (*Compt. rend.* **103**, (1886) 471).

Zu S. 114, Ende des 1. Absatzes. — *Radioaktiv* waren ein Bleiglanz mit Glätte aus Argentinien sowie Pyromorphit und Wulfenit aus Sardinien. L. Francesconi, L. Granata, A. Nieddu u. G. Angelino (*Gazz. chim. ital.* **48**, (1918) I, 112).

D. *Magnetische Eigenschaften.* — Zu S. 115, Z. 3 v. o. — Atommagnetismus -0.025×10^{-6}. St. Meyer (*Wied. Ann.* **69**, (1909) 253).

Zu S. 115, Ende des 1. Absatzes. — Diamagnetismus in den aliphatischen Organometallverbb. -295.0×10^{-7}, in den aromatischen $+66.0 \times 10^{-7}$. P. PASCAL (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1904).

E. *Elektrische Eigenschaften.* c) *Ueberspannung und Zersetzungsspannung.* — Zu S. 116, Z. 4 im letzten Absatz. — Der Wert von CASPARI für die sichtbare H-Entw. ist sicher beträchtlich zu hoch. Entladungspotential des H (n. H_2SO_4) +0.36 Volt. A. COEHN mit K. DANNENBERG (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 618).

Zu S. 117, Z. 12 v. o. — Die Ueberspannung an amalgamiertem Pb wird genauer direkt als nach der Kommutator-Meth. best. S. DUNNILL (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1081). — Die Ueberspannung des H in n. H_2SO_4 wird durch den grünlichen Stoff, den NaOH aus dem H_2SO_4(78%ig.)-Auszug von Rohanthracen fällt, und durch seinen äth. Auszug (chinolinartige Derivate der Anthracen- und Phenanthrenreihe) an techn. Pb sehr wenig, an reinem erheblich erhöht. A. SIEVERTS u. P. LUEG (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 219).

e) *Elektrolyt.* α) *Chemische Beschaffenheit.* α^1) *Neutrale Lösungen.* — Zu S. 119, Z. 1 im letzten Absatz. — Wärmetönung bei der von Gasentw. begleiteten Elektrolyse von $Pb(NO_3)_2$ ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) 68.07 (65.77) g-cal.; gesamte Wärmetönung ber. 128.74 (117.86). L. BOLTZMANN (*Monatsh.* **8**, (1887) 230).

Zu S. 119, Z. 5 im letzten Absatz. — Ueber die Kristalle s. a. S. 60 und 813/14.

Zu S. 120, Z. 3 v. o. — Eine an $Pb(NO_3)_2$ 2.4 n., an $Cu(NO_3)_2$ 0.6 n. Lsg. scheidet mit 2.32 Amp./qdm überwiegend Cu, mit 36 bis 73 Amp. fast nur Pb, mit höherer Stromdichte hauptsächlich Cu ab. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 119). [Erklärung a. a. O., 226.] Hohe Stromdichten und starke Bewegung des Elektrolyten begünstigen die Abscheidung des Pb mit dem Cu. Das Pb des Nd. wird unter W. in wenigen Stunden oxydiert und gel. W. H. CREUTZFELDT (*Z. anorg. Chem.* **121**, (1922) 25).

Zu S. 120, Z. 7 v. o. — Tropfen-Elektrolyse von $(Ba,Pb)(NO_3)_2$: O. LEHMANN (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 525).

α^2) *Saure Lösungen.* — Zu S. 123, Z. 19 v. u. — Das nach MATHERS abgeschiedene Pb besteht aus einem wabenartigen Gitter mit Netwerk in den Zellen, sodaß der Nd. nicht amorph ist. Das Kolloid im Elektrolyten verkleinert die Körner und bewirkt ein von dem gewöhnlichen verschiedenes Wachsen des Pb-Nd. In diesen geht das Kolloid als zusammenhängende Schicht. W. E. HUGHES (*J. Phys. Chem.* **26**, (1922) 316).

Zu S. 127, Z. 7 v. o. — Fe wird vorher verkupfert, um die Haftfestigkeit des Pb-Ueberzugs zu erhöhen. A. G. REEVE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **35**, (1920) 389).

Zu S. 130, Ende des 1. Absatzes. — Aus der Lsg. von 10 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 ccm W. mit der von 1 g Aloerückstand in 5 ccm Eisessig auf geraubter Pt-Kathode (2 Pb-Anoden in Fließpapier gewickelt) mit 0.2 Amp.-/qdm (2 Volt, 2 Stdn.) fest haftende glatte mikrokristallinische Abscheidung. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1915).

α^3) *Alkalische Lösungen und basische Salze.* — Gleich hier hinter ist auf S. 131, Z. 1 des 2. Absatzes einzufügen: — Ueber Elektrolyse von Alkalihydroxyd mit Pb-Anode s. a. S. 82, 134, 831.

Zu S. 131, Z. 6 v. u. — Eine 7.3% $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, 20NaOH und 0.3 bis 1 Sandarak oder Gummi galbanum (auch Harz- und Oelsäuren) enthaltende Lsg. liefert mit höchstens 1 Amp./qdm (Anode), namentlich bei höherer Temp., einheitliche und dichte amorphe Ueberzüge. Besser ist das saure $PbSiFl_6$-Bad. F. C. MATHERS (*Met. Ind. N. Y.* 18, (1920) 467). [S. a. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **38**, (1920) 121).]

α^4) *Allgemeine Wirkung von Zusatzstoffen.* — Zu S. 132, Z. 2 im 2. Absatz. — Zusammenhängende Pb-Schichten sind nur bei Ggw. von Kolloiden (Gelatine, Pepton) im Bade zu erzielen. W. E. HUGHES (*Trans. Faraday Soc.* **16**, (1921) 130).

δ) *Schmelzflußelektrolyse.* — Zu S. 133, Z. 9 im letzten Absatz. — Der untere stark schwankende Zers.-Punkt des *$PbCl_2$* entspricht einer durch Diffusion von Bleidampf von der Kathode zur Anode hervorgerufenen Depolarisation; der höhere, der der Dissoziation nach $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl'$ entspricht, liegt scharf bei 1.2 Volt. J. FR. SACHER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 385).

Zu S. 133, Z. 13 v. u. — Die Polarisation nimmt mit steigender Temp. schnell ab, kommt aber beim Sdp. (956°) nicht auf Null. O. H. WEBER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 305).

Zu S. 134, Z. 21 v. u. im 1. Absatz. — Anodeneffekt: K. ARNDT u. H. PROBST (*Z. Elektrochem.* 29, (1923) 323).

Zu S. 134, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Bei der Elektrolyse des geschm. *$PbBr_2$*, bei der die Anode nur selten erglüht, sättigt sich die Schmelze in ihrer Umgebung ziemlich schnell mit Br, das zur Kathode diffundiert und diese depolarisiert, wenn man nicht mit kleinen Stromdichten genügend kurze Zeit polarisiert. [Tabelle im Original.] EMK. der Polarisation und ihr Temp.-Koeffizieut bei 474° (Schmp.) 1.0435, 0.000782; 540° 0.9915, 0.000790; 620° 0.9268, 0.000890; 700° 0.8532, 0.001120. Betrag der äußern Arbeit bei 474° 1.494, 540° 1.626. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 246, 253, 254).

f) *Elektroden.* α) *Anode.* α[1]) *Pb als Anode.* — Zu S. 135, Z. 19 v. o. — S. a. S. 860. — Polarisiert man Pb anodisch in NaOH mit steigenden Stromdichten, so geht es bei niedern (bis 0.023 Amp./qcm bei n. NaOH, 0.02 bei 6 n., 0.007 bei 9 n. und 12 n.) bei $\varepsilon_h = -0.5$ bis -0.6 Volt glatt zweiwertig in Lsg. Dann treten (umso später, je verdünnter NaOH ist) auf der bis dahin blanken Anode grauschwarze Flecken auf, die schnell größer werden. Ist die gesamte Anode mit PbO_2 überzogen, so wird das Potential unter Sprüngen von 1 bis 2 Volt edel, und es entwickelt sich lebhaft O, bei umso niedrigern Stromdichten, je konzentrierter der Elektrolyt an NaOH ist. Wird jetzt die Stromdichte wieder herabgesetzt, so wird weiter bei den edlen Potentialen O entwickelt. Das Pb löst sich, so lange die Schicht des PbO_2 noch porös ist oder dauernd, wenn Wechselstrom übergelagert wird, im klar und farblos bleibenden Elektrolyten zu Na_2PbO_3. G. GRUBE (Verss. von E. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und F. PFUNDER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 275). [S. a. S. 519 u. 565.] — Bei hohen Stromdichten wird PbO_2 auf der Anode abgelagert, und es entwickelt sich O durch Zers. des PbO_2 bei einem Potential, das um 0.23 Volt stärker positiv als das zur Fällung von PbO_2 aus mit PbO gesättigtem n. NaOH erforderliche ist. [Vgl. S. 131.] ELBS u. FORSSELL. Die Entw. von O ist wohl bedingt durch die Zwischen-B. eines unbeständigen höhern Oxyds (PbO_3?). [S. a. S. 863.] Bei niedrigen Stromdichten (bis 2.5 Amp./qdm) bleibt in n. NaOH das Anodenpotential -0.53 Volt, d. h. es gehen $HPbO_2'$-Ionen (neben wenig $Pb^{\cdot\cdot}$) in Lsg., während sich an der Kathode Pb unter H-Entw. ablagert. Steigt die Stromdichte (3 Amp.), so fällt nach einigen Min. die Stromstärke plötzlich auf etwa die Hälfte. Gleichzeitig bedeckt sich die Anode mit einer dunkelgrauen Haut (wahrscheinlich PbO_2) und erlangt das Potential 0.70 Volt. Dieses muß noch weiter erhöht werden, damit sich wieder Pb, nun als $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und PbO_3'', löst. Nach weitern wenigen Min. steigt das Anodenpotential auf 1.18 Volt, und eine schwarze Haut (sehr wahrscheinlich höheres Oxyd, PbO_3?) überzieht allmählich die Anode. Bedeckt sie sie vollständig, so entwickelt sich O. Bei gleich bleibender Stromdichte steigt das Anodenpotential langsam auf 1.26 Volt. Bei der Selbstentladung fällt es schnell auf 0.82, dann mit einem Knick bei 0.59 langsam auf 0.29 bis 0.25 Volt (feste Lsgg. von PbO, Pb_3O_4 und Pb_2O_3) und zuletzt schnell auf -0.56. Ist das n. NaOH mit PbO gesättigt, so treten die 3 Stufen ebenfalls auf, aber die Potentiale sind niedriger: O entwickelt sich schon bei 0.9 bis 1.0 Volt bei niedrigerer Stromdichte (0.6 bis 1.7 Amp.). Während der Entladung fällt das Potential schnell auf 0.7 bis 0.5, langsam zwischen 0.33 und 0.23 und dann wieder schnell bis -0.56 Volt. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 2092). Beim Laden bildet sich um die Anode

herum ein gelber Nd., ein Gemenge von $Pb_2O_3,3H_2O$ und $2PbO,H_2O$. Ersterer entsteht durch Oxydation des Plumbits zu Plumbat und Störung ihres Gleichgewichts. GLASSTONE (2097).

α²) Blei(4)-oxyd-Anode. — Zu S. 136, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 135 und 831, 228 ff. und 861 ff.

Zu S. 137, Z. 13 v. o. — An einer PbO_2-Anode steigt in n. NaOH das Potential bei sehr niedrigen Stromdichten (z. B. 0.12 Amp./qdm) allmählich von 0.72 auf 0.94 Volt. Bei letzterm bildet sich etwas höheres Oxyd (PbO_3?) und entwickelt sich O. Wird mit 20 Amp./qdm in 10 Min. auf 1.33 Volt polarisiert und dann entladen, so tritt unter O-Entw. schneller Abfall auf 0.88 Volt, dann langsamer mit Haltepunkten bei 0.40 und 0.27 Volt ein, von denen letzterer wohl durch die Ggw. von Pb_2O_3 verursacht wird. Elektrol. frisch niedergeschlagenes PbO_2 zeigt etwas höhere Potentiale, wohl weil es schon PbO_3 enthält. Die Ggw. von PbO_3 veranlaßt sehr langsame Selbstentladung. Mit PbO gesättigtes NaOH liefert etwa dieselben Ergebnisse wie NaOH allein. $Pb_2O_3,3H_2O$ entsteht wie an einer Pb-Anode [S. 831]. GLASSTONE (2096).

α³) Bleisulfid als Anode. — Zu S. 137, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 39.

β) Kathode. β²) Bleisulfid-Kathode. — Zu S. 139, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 39.

g) *Bleiabscheidung mit innerm Strom.* — Zu S. 139, Z. 1 im letzten Absatz. — Verbleien durch *Tauchen* von Fe und Stahl in mindestens 35 %ige $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. R. J. SHOEMAKER für LEADIZING Co. (*Am. P.* 1371445, 11. 12. 1920).

E². *Andere elektrische Eigenschaften.* — Zu S. 141, Z. 1 im 2. Absatz. — Das el. Leitvermögen des Pb erfährt durch ähnliche Metalle die gleiche atomare Erniedrigung (durch In und Tl z. B. im Mittel 0.116×10^4). N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 157). [Weiteres s. bei den einzelnen Legierungen.]

Zu S. 141, Ende des 2. Absatzes. — Das el. besser leitende PbO_2 hat (wegen der höhern Valenz des Pb) eine kleinere photoel. Emission als PbO. G. A. DIMA (*Bul. Soc. Ştiinte din Cluj* 1, (1921) 63; *C.-B.* **1923**, I, 1063).

III. *Chemisches Verhalten.* A. *Katalytische Wirkungen.* — Zu S. 141, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Die B. von N-Oxyden aus Luft im el. Flammenbogen unter Benetzung der Kathode wird durch Bleisalze nicht beeinflußt. F. v. LEPEL (*Ber.* **37**, (1904) 718).

Zu S. 141, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ vermindert das Okklusionsvermögen des Pd für H stark und verändert bei hoher Konz. beträchtlich die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgew. Die katalytische Wrkg. des Pd auf die Hydrierung der Oelsäure wird (im Anfange proportional der Pb-Menge, dann viel langsamer) vermindert. E. BR. MAXTED (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1280). 1 mg Pb (als Acetat) macht 8.8 mg Pt als Katalysator der Hydrierung der Oelsäure unwirksam. E. BR. MAXTED (*J. Chem. Soc.* **117**, (1920) 1501). [S. a. Pt (*ds. Handb.* V, **3**.]

B. *Löslichkeit.* — Zu S. 142, Ende des 1. Absatzes. — Filtrierpapier adsorbiert Pb, umso mehr, je aschereicher es ist. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **58**, (1921) 233).

Zu S. 142, Z. 8 im 2. Absatz. — Die vermehrte Löslichkeit des $PbSO_4$ und der Bleihalogenide in Acetaten und Tartraten ist auf B. eines komplexen Ions zurückzuführen. ABEGG u. HERZ (*Chem. Praktikum*, 68); BAILEY u. CADY (*Qual. Analysis*, 119); L. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 577). Diese Annahme ist, wenigstens in einigen Fällen, der von NOYES u. WHITCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 747) [s. unter $PbSO_4$] auf Grund

ihrer Löslichkeitsbestt. des $PbSO_4$ aufgestellten, daß doppelte Umsetzungen mit B. von nicht ionisiertem $Pb(C_2H_3O_2)_2$ wirksam sind, vorzuziehen. KAHLENBERG.

Zu S. 142, Z. 9 im 2. Absatz. — Fl. NH_3 löst sehr leicht $Pb(NO_3)_2$ und PbJ_2; leicht $Pb(C_2H_3O_2)_2$; mäßig $PbBr_2$ und $Pb(HCO_2)_2$, etwas $PbCl_2$ und [auch G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140)] $PbCrO_4$, E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 828); nicht Pb, GORE, PbO, Pb_3O_4 [auch GORE], PbO_2, PbS (natürliches), $PbSO_4$, FRANKLIN u. KRAUS, $PbFl_2$, $Pb(JO_3)_2$, GORE, $PbCO_3$,$Pb(H_4C_4O_6)$. FRANKLIN u. KRAUS.

Zu S. 142, Z. 17 im 2. Absatz. — In A. sind die Salze der gesättigten Fettsäuren weniger l. als die der ungesättigten. A. SEIDENBERG (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1323).

Zu S. 142, Z. 10 v. u. im 2. Absatz. — Pyridin (wasserfreies) löst $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$,$PbBr_2$, sehr schwer PbJ_2; löst nicht $PbSO_4$, $PbFl_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb(CN)_2$. J. SCHROEDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Gießen* **1901**); A. NAUMANN mit J. SCHROEDER (*Ber.* **37**, (1904) 4609).

Zu S. 142, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Ueber die Löslichkeit in organischen Mitteln s. a. unter Pb und C.

C. *Chemische Umsetzungen.* b) *Mit reduzierenden Mitteln.* α) *Elemente und Legierungen.* — So lies auf S. 143, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 143, Z. 8 im 2. Absatz. — Elementarer H scheidet aus 0.1 n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei 240° unter einem von 150 bis 240 Atm. steigenden Druck in 18 Stdn. das Pb vollständig in Kristallen ab. Bei niedrigerer Temp. (160° bei $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 209° bei $Pb(NO)_3)_2$) fällt basisches Salz. [Bei gewöhnlicher scheint keine Einw. stattzufinden.] W. IPATJEW u. W. WERCHOWSKI (*Ber.* **42**, (1909) 2085, 2081; *J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 769).

Zu S. 143, Z. 8 im 2. Absatz. — Ueber die Einw. von Metallen s. a. S. 27 u. 799, 56 u. 808, 139 u. 832, sowie bei den Nitriten, Nitraten und bei $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Zu S. 143, Z. 14 im 2. Absatz. — Statt „1356" lies „556".

Zu S. 143, Z. 17 im 2. Absatz. — W und Mo wirken nicht auf neutrale, alkal. und saure $Pb(NO_3)_2$-Lsg. E. F. SMITH (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 362).

Zu S. 143, Z. 14 v. u. — Für 1 Aeq. Pb, das aus verd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. abgeschieden wird, gehen 3 Aeq. Zn in Lsg. BERGMANN; LAVOISIER; J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 504).

Zu S. 143, Z. 4 v. u. — Hinter SACKUR füge ein: (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, (1904) 187).

Zu S. 144, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Fe fällt aus $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. (1/40 bis 1 Mol./l, bei gewöhnlicher Temp. oder 100°, neutral oder sauer) kein Blei. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 699). — Ni und Cu fällen Pb aus seinen Lsgg. ($Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$) nicht. L. NOWACK (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 8).

Zu S. 144, hinter dem 1. Absatz. — Aus gesättigter $PbCl_2$-Lsg. fällt Fe-V Blei anscheinend nur bis 0.21 Mol. V; Fe-Si nur bei 0 bis 0.25 Mol. Si (blaugraue Schicht gegenüber dem graugelben Fe-Si), Zn-Ag bei 0.16 bis 0.29 Mol. Ag; Mn-Ag nach P. SIHEBE bei 0.26 und 0.28 Mn (nicht bei 0.22 und 0.24), Mg-Ag mit 0.40 und 0.60 Mg (0.20 und 0.28 nicht); Cu-Zn mit 0.38 bis 0.52 Mol. Cu langsam. Cu_3Sn bleibt in der Lsg. tagelang blank. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **107**, (1919) 125, 131, 160, 170, 233, 232).

c) *Andere Umsetzungen.* α) *Mit Basen.* — Zu S. 144, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt $Pb(OH)_2$; mit $Pb(NO_3)_2$ entstehen basische Salze. SCHAFFNER; OGATA u. KAI'UN. [Näheres unter Pb und O sowie N.] — KNH_2 fällt aus den Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und PbJ_2 in fl. NH_3 Bleiimid. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 6; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 820). [S. a. S. 239.]

Zu S. 144, Z. 3 v. u. — Frisch gefälltes $MnCO_3,H_2O$ scheidet $PbCO_3$ ab. A. BACOVESCU u. E. VLAHUTA (*Ber.* **42**, (1909) 2639). — Bi_2O_3 wirkt bei $^1/_4$ stündigem Kochen auf Bleilsgg. nicht, LEBAIGUE (*J. Phys.* [3] **39**, 51), fällt sie in 1 Stde. teilweise, wenn es frisch abgeschieden, langsamer, wenn es wasserfrei ist. J. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 136).

β) Mit Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfiden, Selen und Seleniden. — So lies auf S. 144, Z. 2 v. u. und füge gleich an: — S zers. beim Kochen mit W. PbO, $Pb(OH)_2$, Pb_3O_4, PbO_2, leichter noch $PbCO_3$, auch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ unter B. von PbS und $PbSO_4$; $Pb(NO_3)_2$, $PbSO_4$, $PbCl_2$ und $PbCrO_4$ nicht. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 802, 804, 805).

Auf S. 145, Z. 3 v. o. lies: — [S. a. „Analytisches" und bei PbS.]

Zu S. 145, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Se fällt sd. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. nicht. (Unterschied von Ag NO_3.) F. GARELLI u. A. ANGELITTI (*Atti dei Linc.* [5] **31**, (1923) II, 440).

γ) Mit Sauerstoffsäuren des Schwefels. — Auf S. 146, Z. 2 und 1 v. u. im ersten Absatz lies: — Die Lsg. von Nitrosodisulfonsäure ($NO,2HSO_3$) in konz. H_2SO_4 liefert mit $PbO,Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$ unter lebhafter Einw. $PbSO_4$; die von Nitroschwefelsäure (NO_2,HSO_3) wird durch PbS schwierig gebläut (B. von $NO,2HSO_3$). P. SABATIER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1537; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 786, 788).

ε) Mit Phosphor- und Borverbindungen. — Zu S. 147, Z. 2 im 2. Absatz. — Phosphite geben mit $Pb(NO_3)_2$ in der Kälte sofort einen Nd.; Pyrophosphite in sehr verd. Lsg. nicht, aber beim Kochen. So wirkt auch ein Gemisch. L. AMAT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 904).

ζ) Mit Carbonaten und Cyanverbindungen. — Ueber die Einw. von Carbonaten auf Pb-Lsgg. s. S. 530 ff. — So lies auf S. 147 zunächst im vorletzten Absatz.

ι) Mit verschiedenen anorganischen Stoffen. — Zu S. 148, Z. 7 im letzten Absatz. — Wss. $(HNO)_2$ [wohl $(KNO)_2$] fällt aus $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiße Flocken, die bald in einen gelben kristallinischen Nd. (l. in HNO_3 und in Essigsäure) übergehen. [S. a. S. 240.] A. THUM (*Beiträge z. Kenntnis der untersalpetrigen Säure, Dissert.*, *Bern* (Prag) **1893**, 54).

Zu S. 149, Ende des 1. Absatzes. — Ag-Halogenide adsorbieren aus Lsgg. Pb in derselben Weise wie sein Itotopes ThB bis zu 0.25×10^{-8} Millimol./l, dann weniger. K. FAJANS u. K. VON BECKERATH (*Z. physik. Chem.* **97**, 478; *C.-B.* **1921**, III, 281).

κ) Mit organischen Stoffen. — Zu S. 149, Z. 5 im 2. Absatz. — Nitrophenole geben braunorangefarbene, meist mehr oder weniger gelbe Verbb. A. E. GODDARD u. J. B. WARD (*J. Chem. Soc.* **121**, 262; *C.-B.* **1922**, III, 355).

Zu S. 149, Z. 9 v. u. — Cochenillelsg. färbt violett. (*Maandbl. Vervalsch.* **38**, (1922) 78).

Zu S. 149, Z. 5 v. u. — Einfluß von $Pb(NO_3)_2$ auf die Phasenumkehrung der Seifen: SH. SW. BHATNAGAR (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 61; *C.-B.* **1922**, I, 666).

Zu S. 149, Z. 2 v. u. — Lävulose-Lsg. gibt mit $Pb(NO_3)_2$ einen braunen Nd. von $3Pb(NO_3)_2,C_6H_{12}O_6$; mit $PbCl_2$ auf Zusatz von A. hellbraunes $2PbCl_2,C_6H_{12}O_6$; mit amkal. Bleiessig in nicht zu verd. Lsg. $2Pb(OH)_2,C_6H_{12}O_6$ als dunkelgelben Nd., l. in überschüssigem Bleiessig zu einer Fl., die allmählich weinrot wird; in verd. Lsg. einen weißlich gelben Nd., der in einigen Tagen rotviolett wird. H. WINTER (*Ann.* **244**, (1888) 295).

IV. Physiologisches Verhalten. A. *Giftigkeit.* a) *Akute Vergiftung.* *α) Auftreten; Zustandekommen.* — Zu S. 150, Z. 11 im vorletzten Absatz. — Die mindeste osmolytische Resistenz der roten Blutkörperchen wird durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. anfangs gesteigert, die höchste vermindert. Später werden beide herabgesetzt, mehr mit

steigender Temp. und Konz. des Pb. Aehnliches gilt für die Hämolyse. Diese wird bei jeder Konz. in genügend langer Zeit vollständig. V. FICI (*Folia med.* **6**, (1920) 587; **7**, (1921) 82, 201; *C.-B.* **1922**, I, 477).

Zu S. 150, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Massenvergiftung durch Leitungswasser und durch Mehl: A. KUTSCHERA (*Wien. klin. Wchschr.* **29**, 135; *C.-B.* **1916**, I, 517). — Für Tauben ist die letale Dosis 0.16 g Pb auf 1 kg. Resorption 85 % der zugeführten Menge. Die Vergiftungssymptome (schnelle Abnahme des Körpergew., Durchfälle, Lähmung der Extremitäten, Gleichgew.-Störungen) werden günstig beeinflußt durch NaJ, CaS, $MgSO_4$. Weniger giftig als Pb sind PbS, $PbCl_2$, PbJ_2, $Pb(C_2H_3O_2)_2$. P. J. HANZLIK, M. MCINTYRE u. E. PRESHO (*Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.* **19**, 192; *C.-B.* **1922**, III, 1021). Bleiglanz wirkt auf viele Tiere innerhalb bestimmter Grenzen nicht, während PbO und Pb meist tötlich sind. H. HÜTTMANN (*D. tierärztl. Wchschr.* **30**, 313; *C.-B.* **1922**, III, 568).

Zu S. 150, Ende des vorletzten Absatzes. — (Geschosse) L. LEWIN (*Ap. Ztg.* **31**, 19; *C.-B.* **1916**, I, 675).

b) *Chronische Vergiftung.* β) *Quellen.* — Zu S. 151, Ende dieser Zeile. — Vgl. a. Abschnitt b) und c) auf S. 23, 24 und 799.

Zu S. 152, Z. 26 v. u. — Malergewerbekrankheit durch Pb, nicht durch Terpentinöl. F. HEIM, E. AGASSE-LAFONT u. A. FEIL (*Compt. rend.* **176**, (1923) 270). Mindestens ebenso gesundheitsschädlich wie die Bleifarben sind die Dünste des Terpentinöls und seiner Ersatzstoffe. B. RASSOW (*Z. angew. Chem.* **34**, (1921) 490). Vergiftungen durch Pb-haltige Anstriche und Tapetenfarben: E. O. RASSER (*Chem.-techn. Wchschr.* **3**, (1919) 335). Vergiftungen im Malergewerbe: ST. MIALL (*J. Soc. Chem. Ind.* **40**, (1921) A. 140).

Zu S. 153, Z. 10 v. u. — Glas mit 14% Pb kann an sd. Milch beim Sterilisieren in 20 Min. bis 9 mg Pb/l abgeben. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] **18**, (1918) 291; *C.-B.* **1919**, I, 972). — In Bleipfannen eingesottenes Natriumchlorid ist wohl nicht völlig ungiftig. A. MARTIN (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 953).

γ) *Giftwirkung und -Verteilung.* — Zu S. 154, Z. 11 im letzten Absatz. — In sehr vielen Fällen Ulcerationen in Magen und Duodenum. A. GLASER (*Berl. klin. Wchschr.* **58**, (1921) 152).

δ) *Charakter der Giftwirkung.* — Zu S. 156, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Blutbild und Blutkrise: H. RAUCH, V. SCHILLING (*Z. ges. exp. Med.* **28**, 50; **30**, (1922) 446; *C.-B.* **1922**, III, 940; **1923**, I, 1295). Blutunterss.: J. SCHOENFELD (*Z. angew. Chem.* **27**, (1914) 313). Diagnosestellung durch typische Körnelungen des Bluts. G. SEIFFERT (*Münch. Med. Wchschr.* **69**, (1922) 1595; *C.-B.* **1923**, II, 225). Ueber die basophil gekörnten Erythrocyten s. a. R. CRAIK, F. C. EVE (*Brit. Med. J.* **1923**, I, 103, 170; *C.-B.* **1923**, II, 713). Ihr schneller Nachweis: L. SCHWARZ (*Med. Klinik* **17**, (1921) 659; *C.-B.* **1922**, II, 178); G. SEIFFERT (*Münch. Med. Wchschr.* **68**, (1921) 1580); (zweckmäßiges Härten und Färben). L. SCHWARZ u. H. HEFKE (*D. Med. Wchschr.* **49**, 212; *C.-B.* **1923**, II, 890). Die Vermehrung der basophilen Granula spricht nicht sicher für oder gegen Pb-Vergiftung. A. SELLERS (*J. Ind. Hyg.* **2**, 361; *Ber. ges. Physiol.* **7**, (1921) 312). — Außer den getüpfelten Scheiben, die im Blutausstrich auf Glas bei Färbung mit Methylenblau oder Azur auftreten, zeigt Vermehrung des Hämatoporphyrins im Harn die Vergiftung schon an, ehe der Befallene die Krankheit empfindet. P. SCHMIDT (*Sprechsaal* **47**, (1914) 57). Das charakteristische Hämatoporphyrin ist spektroskopisch nachzuweisen. SEIFFERT. Seine Vermehrung im Urin ist sehr wertvoll für die Erkennung der Vergiftung. SCHWARZ u. HEFKE.

Zu S. 156, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Natur des im Harn abgeschiedenen Porphyrins (Kotporphyrins): O. SCHUMM (*Z. physiol. Chem.* **119**, 139; *C.-B.* **1922**, III, 303). — Rk. der Sera gegen verschiedene Organe: J. GRÖNBERG (*Finska Läkaresällskapets Handl.* **63**, 429; *C.-B.* **1922**, III, 201).

ε) *Bekämpfung der Bleigefahr und Ersatzmittel für Bleifarben.* — Zu S. 156, Z. 3 im letzten Absatz. — Uebersicht: E. BREZINA (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 600, 696); TH. M. LEGGE u. K. W. GODDBY (*Bleivergiftung u. Bleiaufnahme; ihre Symptomatologie, Pathologie u. Verhütung*, mit besond. Berücksicht. ihrer gewerbl. Entstehung u. Darst. der wichtigsten gefahrbring. Verrichtungen; übersetzt von H. KATZ; hrsgb. u. mit Anmerk. versehen von L. TELEKY, Berlin 1921).

Zu S. 156, Z. 4 v. u. — Merkblatt über die Entstehung und Verhütung von Bleivergiftungen beim Löten der REICHSARBEITSGEMEINSCHAFT CHEMIE.

Zu S. 157, Z. 4 v. o. — Reinigungsmittel: A. W. ANNERT (*Am. P.* 1439596, 17. 4. 1922; *C.-B.* **1923**, II, 1195).

Zu S. 157, Z. 10 v. o. — NaJ ist Vorbeugungsmittel gegen die Vergiftung, weil das wl. PbJ_2 schlechter vom Darm aufgesaugt wird. R. FRANZ (*Keram. Rdsch.* **31**, (1923) 219).

Zu S. 157, Z. 18 v. o. — $BaCO_3$ als Ersatz. Zweckmäßig mit ZnO. L. BAILLARD (*Franz. P.* 523050, 25. 8. 1920). Ersatz durch Zinkweiß und Lithopon nötig. C. PEDRAZZINI (*La Chim. e la Med. mod.* **1**, (1921) 5; *C.-B.* **1922**, II, 444). Zur Frage des Verbots der Bleifarben: VEREIN DEUTSCHER BLEIFARBENFABRIKANTEN (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 865). Hygienische Notwendigkeit des Ersatzes: H. PICK (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 865).

B. *Andere physiologische Wirkungen.* — So lies auf S. 157 im 2. Absatz statt „Autolyse" und füge am Ende an: — Pb-Hydrosol und -Acetat in nicht toxischen Mengen verstärken die Ausscheidung von N, Harnstoff und (im großen und ganzen) Harnsäure. L. PETRI (*Biochem. Z.* **21**, (1909) 551). Nach innerlichem Gebrauch von wenig $Pb(C_2H_3O_2)_2$ findet sich Pb zum geringsten Teil, aber sehr deutlich nachweisbar, im Schweiß und Urin. G. DIESSELHORST (*Berl. klin. Wchschr.* **45**, (1908) 1404). — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ scheint sich langsam durch den ganzen Organismus zu verbreiten, wird fast nicht absorbiert; durch die Darmschleimhaut ausgeschieden. J. CARLES, FR. LEURET u. H. BLANC (*Compt. rend. Soc. Biol.* **87**, (1922) 523, 521; *C.-B.* **1923**, I, 118). — Tumoren, die Ratten implantiert sind, werden durch $Pb(NO_3)_2$ rückgebildet. A. BORREL, A. DE COULON u. L. BOEZ (*Compt. rend. Soc. Biol.* **87**, (1922) 1118). Kleinste Mengen von $Pb(NO_3)_2$ wirken sicher auf Tumoren. P. GIRARD (*Compt. rend. Soc. Biol.* **88**, (1923) 487).

C. *Wirkung des Bleis auf Pflanzen, Fermente und Bakterien.* — Zu S. 158, Z. 6 v. o. — Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ töten Pflanzen durch Herabsetzung der Atmung und starke Verzögerung des Wurzelwachstums, umso leichter, je jünger die Pflanzen sind. Die Entw. der Stengel wird fast völlig gehemmt. Das Pb wird von der Wurzelrinde aufgenommen, mit wachsender Verd. in abnehmendem Maße. E. BONNET (*Compt. rend.* **174**, (1922) 488).

V. Verwendung des Bleis und seiner Verbindungen. A. *Im Laboratorium.* a) *Metall.* — Zu S. 158, Z. 7 im 3. Absatz. — Für Nutschsiebe. A. ZEHETMAYR, A. COBENZL (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 365, 652).

Zu S. 158, Z. 6 v. u. im 3. Absatz. — Geschm. zur Best. des Werts einer Kohle für die trockene Dest. bei bestimmter Temp. THERMAL INDUSTRIAL A. CHEM. RESEARCH CO. LTD. u. J. S. MORGAN (*Engl. P.* 171282, 6. 10. 1920; *Chem. Ztg.* **46**, (1922) II, 81).

Zu S. 158, Ende des 3. Absatzes. — Zu Reduktionen in der Maßanalyse. W. D. TREADWELL (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 806; *C.-B.* **1923**, II, 1235).

b) *Verbindungen.* — Zu S. 158, Z. 4 im letzten Absatz. — Zur Fl-Best. G. STARCK (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 173).

Zu S. 159, Z. 16 v. o. — $Pb(ClO_4)_2$ in gesättigter Lsg. als Ersatz der Touletschen Lsg. A. THIEL u. L. STOLL (*Ber.* **53**, (1920) 2003).

Zu S. 159, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — $PbCO_3$-Papier für das Titrieren von Zn mit Na_2S. E. OLIVIER (*Bull. soc. chim. Belg.* **31**, (1922) 102).

B. *In der Metalltechnik.* a) *Metall.* — Zu S. 159, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Zum Ausgießen des Zwischenraums zwischen der Innenwand aus Fe-Si und der Außenwand aus Gußeisen bei säurefesten Kesseln, Rohren u. dgl. FRIEDR. KRUPP A.-G. (*D. R.-P.* 348958, 18. 6. 1918).

Zu S. 159, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Sammelbericht: CH. BASKERVILLE (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 152). Verbleien schützt Fe weniger als Verzinken. W. G. KNOX (*Metal Ind. N. Y.* **18**, (1920) 264). Verbleiungen sind beständig gegen die Witterung, der Verzinkung in der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Salzlsgg. überlegen, auch in der gegen dest. W., obgleich diese verhältnismäßig klein ist. Gegen Leitungswasser sehr beständige Ueberzüge liefert die Spritzverbleiung. Sonst steht sie der galvanischen nach,

die in vielen Fällen die Feuerverbleiung ersetzen kann. W. LANGE (*Z. Met.* **13**, (1921) 271). Allseitiges Verbleien von Stäben und Hohlkörpern im Schmelzbade: F. HAUG (*D. R.-P.* 364483, 19. 7. 1921; *C.-B.* **1923**, II, 188). Elektrol. Nachverbleiung zur Beseitigung der Poren in der Feuerverbleiung. BERLIN-BURGER-EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 327218, 13. 11. 1918). — Feuerverbleiung von Fe nach vorherigem Verzinken unter Zusatz von Sn-Amalgam oder ohne Verzinken unter Zusatz von Sn-Amalgam und Zn zum Bade, von andern Metallen oder Legierungen ohne Zn. J. R. SURMANN (*D. R.-P.* 305070, 16. 10. 1917; *Zusatz* 310628, 30. 5. 1918; *D. R.-P.* 305071, 16. 10. 1917). Das Fe wird vorher mit Sb überzogen, CH. BASKERVILLE (*Am. P.* 1378439, 25. 6. 1914), mit Hg elektrol. J. H. MADDY (*Am. P.* 1379998, 11. 11. 1920).

Zu S. 159, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Ueberzüge nach dem Spritzverf.: R. HOPFELT (*Chem. Ztg.* **47**, (1923) 33). S. a. LANGE, oben.

Zu S. 159, Ende des vorletzten Absatzes. — Schmelze zum Härten von Schnelldrehstahl. A. H. d'ARCAMBAL (*Chem. Met. Engng.* **25**, (1921) 1151).

b) *Legierungen.* — Gleich hier hinter füge auf S. 159, Z. 6 v. u. ein: — S. a. S. 109, 828, sowie die einzelnen Legierungen.

Zu S. 160, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Ueber Zusatz für Rotguß und Kanonenmetall s. S. 828.

Zu S. 160, Ende des 1. Absatzes. — Viele Legierungen, namentlich die mit Sb und Sn, dienen als Lagermetalle (häufig Cu-haltig). Lagermetall *Thermit* ist Pb mit wenig Sn und Ni sowie noch andern Elementen. G. v. HANFFSTENGEL (*Z. Ver. d. Ing.* **67**, (1923) 455). Pb-Sn-Sb, häufig mit Cu, als Lagermetall; Pb mit 33% Sn, auch noch 1% Sb, als Lot. [Reichhaltige Literatur; z. B. A. H. MUNDEY, C. C. BISSETT u. J. CARTLAND (*J. Inst. Met.* **28**, (1922) 146, 159).] Pb-Mg als Hartbleiersatz. [Siehe S. 596.] HANEMANN u. STOCKMEYER. [S. a. die einzelnen Legierungen.]

c) *Verbindungen.* — Zu S. 160, Z. 1 im 2. Absatz. — Verbleien durch Elektrolyse s. S. 119ff., 830ff. Verbleien zweckmäßig aus saurer Lsg. nach Vorverbleien im alkal. Bade. M. SCHLÖTTER (*D. R.-P.* 299791, 17. 2. 1917). El. Aufbringen einer Hg-Schicht auf Fe vor dem Verbleien. J. H. MADDY (*Am. P.* 1379998, 11. 11. 1920; *Chem. Ztg.* **46**, (1922) II, 10).

Zu S. 160, Z. 5 im 2. Absatz. — Verbleien durch Erwärmen von Fe in essigsaurer $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. LEADIZING Co. (*Engl. P.* 181781, 19. 2. 1921).

Zu S. 160, Z. 7 im 2. Absatz. — Verbleien durch Bleitetraäthyl, das durch Wärme oder Reduktion zers. wird. A. IMHAUSEN (*D. R.-P.* 362814, 29. 9. 1921).

Zu S. 160, Ende des 2. Absatzes. — Bleifarben als Rostschutz-Anstriche. J. F. SACHER (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 481). Bleiphenolate sind als Anstriche von Fe, auch zum Rostschutz verwendbar. F. FISCHER u. U. EHRHARDT (*Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle* **4**, (1919) 264; *C.-B.* **1921**, II, 854). Naphthensaures Salz als Schiffsbodenanstrich. H. BURSTIN u. GALICIA NAPHTA A.-G. [*D. P.* 319199, 22. 11. 1918); H. BURSTIN (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 313). Zusatz zu den Platinsalzen bei Herst. von Spiegelflächen. J. RHEINBERG (*Engl. P.* 156472, 16. 9. 1920; *Chem. Ztg.* **45**, (1921) II, 165).

C. *In der Elektrotechnik.* a) *Metall.* — Zu S. 160, Z. 1 im 3. Absatz. — Element aus Na und Pb mit dazwischen geschichtetem trocknen PbO_2. SH. BIDWELL (*Lum. él.* **23**, (1887) 135).

Zu S. 160, Ende des 3. Absatzes. — Elektrol. niedergeschlagenes für Telephonempfängergehäuse. SH. O. COWPER-COLES (*Engl. P.* 194062, 10. 1. 1922).

c) *Verbindungen.* — Zu S. 160, Ende des 5. Absatzes. — Pb_2O [vgl. S. 838] als Füll- und Isolierstoff, auch im Gemenge mit $CaCO_3$ und SiO_2. PETERS.

E. *In der Gummi- und Fettindustrie.* — Zu S. 161, Z. 6 im 2. Absatz. — In Ggw. von ZnO wirkt PbO in größern Mengen (18°) kräftig und dauernd, Pb_3O_4 am stärksten von allen anorganischen Beschleunigern (1% in 1 Stde. Vulkanisationsoptimum). H. A. ENDRES (*Caoutch. et Guttap.* **18**, (1921) 11089; *C.-B.* **1922**, II, 269).

Zu S. 161, Z. 5 v. u. im 2. Absatze. — Trockenwrkg. auf Firnisse. W. FLATT (*Farbenztg.* **26**, (1020/21) 1441).

F. *In der Anstrichtechnik und der Faserstoffindustrie.* — Zu S. 161, Z. 8 im letzten Absatz. — Bei der Darst. von $PbSO_4$ + ZnO aus Erzen muß die Sulfatierung des Zn vermieden werden durch geeignete Zufuhr von O, durch richtigen S-Gehalt der Be-

schickung (Zusatz von S-reicher Blende oder H_2SO_4 oder teilweises Abrösten, sowie durch schnelle Entfernung der Farbe aus dem Oxydationsraum. New Jersey Zinc Co. (*Oest. P.* 88401, 7. 7. 1920, Prior. 26. 10. 1917). Ueber *sublimiertes Bleieiweiß*, ein basisches etwas Zn enthaltendes Bleisulfat s. S. 291 und Nachträge dazu, sowie Nachträge zu S. 365.

Zu S. 161, Z. 14 im letzten Absatz. — $Pb(OH)_2$, $PbCl_2$, $PbCO_3$ als Bleiweißersatz. S. Ganelin (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896).

Zu S. 161, Z. 14 v. u. — Geschichte der rheinischen Bleiweißindustrie seit 1850. G. A. Walter (*Farben-Z.* 27, (1922) 1307). Eigenschaften und Verw. von Bleiweiß und Mennige. J. F. Sacher (*Farbe u. Lack* 1922, 105, 124, 130). Bleiweiß zeichnet sich vor andern weißen Farben aus durch Trocken- und Deckfähigkeit sowie Dauerhaftigkeit. Bopp (*Versamml. Ver. d. Chem.; Chem. Ztg.* 46, (1922) 618). Bleiweißfarbe mit Tung- und Sojabohnenöl sowie Gummiharz und Oellack. W. G. Wright (*Am. P.* 1370575, 12. 7. 1917).

Zu S. 162, Z. 3 v. o. — Als Farbe dient Pb_2O im Gemisch mit wenig PbO (Erhitzen von Pb oder des Schmelzrückstandes [Gekrätz?] in O auf 327°) und einem Bindemittel. F. Peters für O. Brandenberger (*Engl. P.* 179961, 15. 5. 1922).

Zu S. 162, Z. 7 im 2. Absatz. — $PbSO_4$ (aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Alaun) beim Wasserdichtmachen von Geweben. A. R. Ply (*Franz. P.* 517604, 22. 6. 1920). Pb_2O [s. oben] zum Imprägnieren. Peters.

G. *In der chemischen Technik.* a) *Metall und Legierungen.* — Zu S. 162, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Zusammenfassendes über Anw. als Konstruktionsstoff bei G. B. Jones (*Chem. Age* 4, (1921) 394).

Zu S. 162, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Eine Eindampfpfanne verlor z. B. 0.27 kg bei Durchlauf von täglich 3 t H_2SO_4. A. Frisak (*Met. Erz* 19, (1922) 200).

Zu S. 162, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Einfluß des Walzens sowie des Gehalts an PbO und Verunreinigungen auf die Widerstandsfähigkeit gegen H_2SO_2. Th. French (*Met. Ind. Lond.* 21, (1922) 196; *Chem.. Met. Engng.* 27, (1922) 219). — Für die NH_3-Synthese Katalysator im Gemenge mit andern Stoffen. C. Urfer (*Engl. P.* 199032, 7. 6. 1923, Prior. 12. 6. 1922; *C.-B.* 1923, IV, 642). Pb-Mg zur Gewinnung von N aus Luft, von H aus W. [S. 597]. Ashcroft.

Zu S. 162, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Eine 2- bis 3fache Erhöhung der Festigkeit und eine 4- bis 5fache der Elastizität wird (bei großen Blechen und bei Röhren) durch Einlagen aus Eisen- oder Stahlnetz oder gelochtem Blech erreicht („armiertes" Blei, nach *Am. P.* 1280908/9). Ch. Baskerville u. C. M. Wales (*Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 1081).

Zu 162, Z. 7 im vorletzten Absatz (Schüler). — Auch Zusatz 295556, 7. 10. 1915; *C.-B.* 1917, I, 151.

Zu S. 162, Z. 10 im vorletzten Absatz. — Bei der Darst. von KNO_2 aus KNO_3 schm. der Graugußkessel durch, wenn das geschm. Pb am Boden liegen bleibt. A. Lottermoser, E. W. Albrecht (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 581, 726). — Früher zu Siedepfannen für NaCl-Laugen. A. Martin (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 953). — Anoden aus Elektrolyt-Pb. Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 364588, 12. 7. 1921; *C.-B.* 1923, II, 172).

Zu S. 162, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Reduktion von Aceton und andern organischen Stoffen mit wagerechten oder nahezu wagerechten Pb-Kathoden, sodaß die Bleiöle von der untern wirksamen Fläche leicht abfallen. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co. (*D. R.-P.* 303303, 20. 3. 1917).

Zu S. 162, Ende des vorletzten Absatzes. — Ein Pb-Sb-Ueberzug [s. Nachtrag zu S. 698] ist bei geeignetem Verf. mech. und chem. sehr widerstandsfähig. A. Bencke (*Met.* 1921, 4). — Für Behälter usw. kann Pb durch geschm. und langsam abgekühlten Basalt ersetzt werden. L. Drin (*Chim. et Ind.* 7, (1922) 662).

b) *Verbindungen.* — Zu S. 163, Z. 1 v. o. — PbO in Initialzündern mit Knallquecksilber. W. C. Cope für E. J. du Pont de Nemours & Co. (*Am. P.* 1399104, 8. 1. 1918).

Zu S. 163, Z. 6 v. o. — PbO_2 zur Entfernung von Fe^{III} aus $Al_2(SO_4)_3$-Lsgg. C. Fahlberg (*Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 155).

Zu S. 163, Z. 8 v. o. — Diaphragmen aus PbO_2 (auch mit Bindemitteln) bei der Elektroosmose von Eiweiß im Gemisch mit $(NH_4)_2SO_4$ (Serumpräparat). A. Nathanson (*D. R.-P.* 329720, 12. 10. 1920).

Zu S. 163, Z. 10 v. o. — Bleiazid für Initialzündsätze. [S. a. S. 238 u. Nachträge.] Phlegmatisieren durch Benzol. W. Eschbach (*D. R.-P.* 341960, 21. 6. 1918; *Chem. Ztg.* 46, (1922) II, 90). Das PbN_6 wird mit Alkali- oder Erdalkalinitraten verd. und gegebenenfalls mit $KClO_3$ vermischt. C. Claessen (*D. R.-P.* 310049, 19. 3. 1918). Für Sprengkapseln mit Trinitrophenylmethylnitramin. R. M. Cook u. B. Grotta für Atlas Powder Co.

(*Am. P.* 1385245, 31. 3. 1921). Initialzündsätze aus PbN_6, Nitrokörpern und indifferenten Stoffen, namentlich für mit fl. O getränkte Patronen. W. ESCHBACH (*D. R.-P.* 305100, 1. 1. 1918; *Chem. Ztg.* **45**, (1921) II, 221).

Zu S. 163, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — $Pb(NO_3)_2$ zum Gewinnen der Chromate und Dichromate aus Abwässern. G. GROULARD u. H. BRAIDY (*Franz. P.* 519753, 23. 12. 1919). — Bleinitrathypophosphit im Gemenge mit Sb_2S_3 allein oder mit $Ba(NO_3)_2$, dem Glaspulver beigemischt werden kann, für Zündsätze. E. RITTER VON HERZ (*D. R.-P.* 289016, 25. 7. 1913).

Zu S. 163, Ende des ersten Absatzes. — Bleitrinitroresorcinat für oder in Initialzündsätzen, RHEIN.-WESTFÄL. SPRENGSTOFF-A.-G. (*D. R.-P.* 309210, 1. 5. 1918; *C.-B.* **1922**, II, 1194); mit Paraffin o. ä., E. RITTER VON HERZ (*D. R.-P.* 289017, 30. 7. 1913; *Norw. P.* 31685, 11. 2. 1919; *Chem. Ztg.* **45**, (1921) II, 221); als Zünder für Sprengluftpatronen, auch mit PbN_6, andern Sprengstoffen und den üblichen Bestandteilen, W. FRIEDERICH (*D. R.-P.* 339202, 26. 10. 1918); in Initialzündsätzen für Handwaffenmunition, im Gemenge mit Glaspulver oder auch noch mit $Sb_2S_3 + KClO_3$, oder mit Rhodaniden des Pb, Ba, Cu, Holzkohle, S, Nitraten und Chloraten des Ba und Sr, Peroxyden. H. T. PECK für PETERS' CARTRIDGE Co. (*Engl. P.* 165069, 3. 2. 1921).

H. *Verschiedenes.* — a) *In der Land- und Gartenwirtschaft.* — Zu S. 163, Ende des 2. Absatzes. — Vereinzelte Vergiftungen durch Bleiarsenat: A. HAMILTON (*Chem. Trad. J.* **65**, (1919) 365). Die Pb-haltigen Mittel (*Zabulon*) sind, obgleich weniger Pb auf die verschiedenen Teile der Reben und in den Wein übergeht, schädlicher als die nur As enthaltenden (Uraniagrün) wegen der schleichenden Wrkg. des Pb-Gifts. CHR. SCHÄTZLEIN (*Weinbau der Rheinpfalz* **9**, 212; *C.-B.* **1921**, III, 974).

c) *Im Baugewerbe.* — Zu S. 163, Ende des vorletzten Absatzes. — J. S. S. BRAME, F. SOUTHERDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 39, 85; *C.-B.* **1919**, II, 499, 919). Bleisilikate zum Konservieren von Holz. F. BUB (*Norw. P.* 32343, 6. 9. 1919; *Chem. Ztg.* **45**, (1921) II, 335). $PbCl_2$ als Teil eines Holzimprägnierungsmittels. F. BUB (*D. R.-P.* 289505, 10. 12. 1914).

d) *In der Photographie.* — Zu S. 163, Schluß. — Ein Gemenge von $PbSO_4$ mit Mg gibt ein starkes Blitzlicht von besonderer photochem. Wrkg. J. D. RIEDEL A.-G. (*D. R.-P.* 362349, 29. 4. 1920).

e) *In der Heilkunde.* — Zu S. 164, Z. 4 v. o. — Beim Einreiben mit Salben nimmt die Haut von Warmblütern im Tagesdurchschnitt 0.1 bis 0.2 mg Pb/qdm auf. PH. O. SÜSSMANN (*Arch. Hyg.* **90**, (1921) 175).

VI. Analytisches. A. *Erkennung und Nachweis.* a) *Flammenfärbung, Spektrum, Lötrohrreaktionen und Aehnliches.* — Zu S. 164, Z. 5 im zweiten Absatz. — Durch B. von PbO im Induktionsfunken. W. N. HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 88). [S. a. S. 821.]

Zu S. 164, Ende des zweiten Absatzes. — Vor H. B. CORNWALL füge ein: v. KOBELL, hinter dem Literaturnachweis: durch AgJ, schneller und deutlicher beim Mischen mit etwas C, am besten im offenen Glasrohr durch die Lötrohrflamme. P. CASAMAJOR (*J. Am. Chem. Soc.* **7**, (1885) 133).

b) *Mikrochemischer Nachweis.* — Zu S. 164, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Als aus verd. HNO_3 krist. $PbCrO_4$ (Krokoit). L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1303; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 884; *Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 190).

c) *Makrochemische Reaktionen in Lösungen.* — Zu S. 165; Z. 4 v. o. — Als PO_2 durch 3% amkal. H_2O_2 auf Filtrierpapier durch Bläuung von Benzidinacetat 1:33000 nachweisbar oder (neben Bi) mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan. F. FEIGL u. F. NEUBER (*Z. anal. Chem.* **62**, (1923) 372).

Zu S. 165, Z. 10 v. o. — Elektrol. als PbO_2 bis 1:200000 nachweisbar. O. SCHUMM (*Z. physiol. Chem.* **118**, 189; *C.-B.* **1922**, II, 674).

Zu S. 165, Z. 13 v. o. — Das Verf. von MEILLÈRE ist gut zum Nachweis im Harn geeignet. SCHUMM.

Zu S. 165, Z. 15 v. o. — Durch festes KJ (0.2% in 2 Min.). E. C. D. MARRIAGE (*Eng. Min. J.* **111**, 1031; *C.-B.* **1921**, IV, 846).

d) *Nachweis im Analysengang und in besonderen Fällen.* — Zu S. 165, Z. 3 im letzten Absatz. — In der Gruppe Ag, Pb, Hg, nach Fällen mit HCl, als PbJ_2. C. KOLLO (*Bul. soc. Rom.* 2, 95; *C.-B.* **1921**, II, 1043). — Bleioxyde: Im PbO Nachweis von PbO_2 durch Kochen mit Anilinchlorhydrat-Lsg. und konz. HCl. W. V. MORGAN (*J. Ind. Eng. Chem.* **11**, (1919) 1055). Prüfung von Pb_3O_4 durch Ameisensäure. E. K. (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 655). — Bleierze: Unterscheidung von Endlichit und Vanadinit. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, 44; *C.-B.* **1908**, I, 1644).

Zu S. 165, Z. 7 im letzten Absatz. — In Messing und Bronze Nachweis in den bei langsamem Abkühlen an Pb angereicherten mittleren (zuweilen auch untern) Teilen des Barrens durch Aetzen der Schliffe mit 10%ig. Na_2S-Lsg., wobei Pb hell bleibt. O. A. KNIGHT (*Met. Ind. Lond.* **16**, (1920) 195; *C.-B.* **1921**, II, 56). [Vgl. dazu F. P. GILLIGAN u. J. J. CURRAN (*Met. Ind. Lond.* **16**, (1920) 509).] Mkr. im Messing durch das Auftreten besonderer Kristalle neben α und β in den Schliffen. A. DROGSETH, H. ENGELMANN u. W. GUERTLER (*Z. Met.* **13**, (1921) 238).

Zu S. 166, Z. 9 v. o. — In Firnissen. H. VOLLMANN (*Farben-Z.* **27**, (1922) 1943). — In Gebrauchsgegenständen in Lsg. durch K_2CrO_4, fest durch $(NH_4)_2S$. J. J. HANSMA (*Pharm. Weekbl.* **59**, (1922) 1314; *C.-B.* **1923**, II, 508).

Zu S. 166, Z. 21 v. u. im 1. Absatz. — In Wasser. Violettfärbung mit Cochenillelsg. (*Maandbl. Vervalsch.* **38**, (1922) 78). Spuren in braunen torfigen Wässern: TH. TICKLE (*Analyst* **46**, 240; *C.-B.* **1921**, IV, 637).

Zu S. 166, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Toxikologisch. Im Blut und Urin biologisch. L. SCHWARZ u. H. HEFKE (*D. Med. Wchschr.* **49**, 212; *C.-B.* **1923**, II, 890). [S. a. S. 156 u. 835.]

Zu S. 166, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Im Harn elektrol. als PbO_2; Kochen mit Hühnereiweiß und KOH für Spuren ungeeignet. SCHUMM.

e) *Nachweis anderer Elemente in Bleistoffen.* — Zu S. 166, Z. 2 v. u. — MnO_2 im PbO_2. L. L. DE KONINCK (*Z. angew. Chem.* **1889**, 4).

B. *Quantitative Bestimmungen.* — In diesem und den Abschnitten C. und D. ist unter den folgenden Stichwörtern auf den angegebenen Seiten einzufügen:

b) *Sonstige Gewichtsanalyse.* 3. *Sulfid.* — S. 167. — Einw. von Chloriden und Perchloraten. L. DEDE u. P. BONIN (*Ber.* **55**, (1922) 2327; *C.-B.* **1923**, II, 123).

5. *Sulfat.* — S. 168. — L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 662, 715; *C.-B.* **1923**, II, 380, 711). Einw. von Chloriden. DEDE u. BONIN.

11^a. *Molybdat.* — S. 168. — A. B. WEISER (*J. Phys. Chem.* **20**, (1916) 640; *C.-B.* **1921**, IV, 892).

c) *Maßanalytische Bestimmungen.* — S. 168. — Indirekt. K. JELLINEK u. H. ENS (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 185; *C.-B.* **1923**, II, 161).

2. *Alkalimetrisch und acidimetrisch.* — S. 168 unten lies: — Alkalien mit Phenolphthalein und Helianthin sowie beiden. H. LESCOEUR mit DELSAUX (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 49).

4. *Mit Kaliummono- und -dichromat.* — S. 169. — Rücktitrieren von überschüssigem K_2CrO_4. O. SASSE (*Pharm. Z.* **65**, (1920) 688).

5. *Mit Ammoniummolybdat.* — S. 170. — Kleine Mengen unter Zusatz von Tannin (Umschlag nach Gelb). J. H. HASTINGS (*Eng. Min. J.* **110**, (1920) 867; *C.-B.* **1921**, II, 284).

6. *Mit $K_4Fe(CN)_6$.* — S. 170. — W. D. TREADWELL u. D. CHERVET (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 633; *C.-B.* **1923**, II, 161).

7. *Verschiedene Verfahren.* — S. 171. — Oxalat-Verf. nach elektrol. Abscheidung als PbO_2. D. A. MAC INNES u. E. B. TOWNSEND (*J. Ind. Eng. Chem.* **14**, 420; *C.-B.* **1922**, IV, 405). — Elektrometrisch mit Li_2SO_4, I. M. KOLTHOFF (*Z. anal. Chem.* **62**, 1; *C.-B.* **1923**, II, 380); mit $K_4Fe(CN)_6$ (auch neben Zn). E. MÜLLER u. K. GÄBLER (*Z. anal. Chem.* **62**, 29; *C.-B.* **1923**, II, 295).

d) *Kolorimetrisch.* — S. 170. — Durch H_2S einige mg Pb/l, G. A. Stutterheim (*Pharm. Weekbl.* **57**, 530; *C.-B.* **1920**, IV, 171); mit Bromphenolblau als Indikator. N. Evers (*Pharm. J.* **105**, (1920) 85; *C.-B.* **1921**, II, 56).

C. *Trennungen.* — Von — p) *Silber.* — S. 172. — Durch dessen Reduktion mit H_3PO_2. L. Moser u. Th. Kittl (*Z. anal. Chem.* **60**, 145; *C.-B.* IV, 492).

D. *Analyse bestimmter Stoffe.* a) *Metallisches Blei.* — S. 173. — Werkblei: Vollständige Analyse. W. Stahl (*Chem. Ztg.* **46**, 409; *C.-B.* **1922**, IV, 300; *Metallbörse* **13**, 318, 366, 414; *C.-B.* **1923**, II, 1074); (As, Sb, Sn, Al, Bi, Zn, Fe, Ni). C. C. D. (*Met. Ind. Lond.* **20**, (1922) 461). Als $PbSO_4$. L. W. Winkler (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 663). [Im Hartblei s. a. unter d, 2.).] Raff. Weichblei: Vollständige Analyse. W. Stahl (*Metallbörse* **13**, 462, 510; *C.-B.* **1923**, II, 1075). Im sublimierten Weichblei (Schnellanalyse; graphische Ermittlung). B. Paxton (*Chem. Met. Engng.* **26**, 989; *C.-B.* **1922**, IV, 528). — Rückstände (als $PbCl_2$). A. Craig (*Met. Ind. N. Y.* **20**, (1922) 338).

b) *Bleierze und Hüttenerzeugnisse.* 1. *Trockne Proben.* γ) *Andere.* — S. 174. — HBr-Gas ist zur Best. des Sb im Bleiglanz geeignet. E. A. Atkinson (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 809).

2. *Nasse Proben.* — S. 174. — Als $PbSO_4$. Marcus (*Met. Erz* **17**, (1920) 454; *C.-B.* **1921**, II, 920). In Konzentraten; Probieren, Titrieren mit NH_4-Molybdat. A. Fiévet (*Bull. soc. chim. Belg.* **28**, (1919) 351; *C.-B.* **1922**, IV, 656). Vanadinit und Endlichit. P. Jannasch u. H. E. Harwood (*J. prakt. Chem.* [2] **97**, 93; *C.-B.* **1918**, II, 991).

3. *Zwischenerzeugnisse und Abgänge.* — S. 174/75. — Vollständige Analyse oxydischer Zwischenprodd. W. Stahl (*Chem. Ztg.* **46**, 409; *C.-B.* **1922**, IV, 300). Schlacken (auch Bleiglanz). J. H. Walton jr. u. H. A. Scholz (*Am. Chem. J.* **39**, (1908) 779). Analyse des Abzugs und Abstrichs der Hütten (im wesentlichen Arsenat und Antimonat). W. Stahl (*Chem. Ztg.* **44**, 649; *C.-B.* **1920**, IV, 579). Im Zinkreichschaum. W. Stahl (*Metallbörse* **13**, 702; *C.-B.* **1923**, IV, 787).

c) *Bleibestimmung in anderen Metallen und Erzen.* 3ª. *Vanadiumerze.* — S. 175. — Im Vanadinit. P. Jannasch u. H. E. Harwood (*J. prakt. Chem.* [2] **97**, (1918) 93).

4. *Zink.* — S. 175. — Im Zn und Cd. L. W. Winkler (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 716). In hochwertigem Rohzink (PbS, Lösen in HNO_3, Kochen mit NH_3, Behandeln mit H_2O_2, Titrieren mit $KMnO_4$). H. F. Bradley (*Chemist-Anal.* **1922**, 4; *C.-B.* **1922**, IV, 692). Im Handels-Zn elektrol. oder besser kolorimetrisch in amkal. Tartratlsg. durch Na_2S. E. Olivier (*Ann. chim. anal. appl.* [2] 2, (1920) 199). Im Rohzink. W. Stahl (*Metallbörse* **13**, (1923) 941).

d) *Analyse von Legierungen.* 2. *Antimon-Legierungen.* — Einschließlich Hartblei. — S. 175. — G. M. Howard (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 378, 1789; *C.-B.* **1908**, I, 1489; **1909**, I, 580). (Hartblei mit 10% Sb + Sn), Demorest, C. R. McCabe (*J. Ind. Eng. Chem.* **5**, 842, **9**, (1917) 42; *C.-B.* **1913**, II, 1895; **1918**, I, 302); (Sb durch Titrieren mit $KMnO_4$ oder $KBrO_3$). L. Bertiaux (*Ann. chim. anal. appl.* [2] 2, (1920) 273; *Bull. soc. chim.* [4] **27**, (1920) 769; *Chim. Ind.* **4**, (1920) 467; *C.-B.* **1920**, IV, 635; **1921**, II, 339). (In Geschoßmetallen als $PbCrO_4$). C. G. Hodgson (*Chem. N.* **118**, 37; *C.-B.* **1919**, IV, 347).

3. *Zinn-Legierungen.* — S. 176 oben. — Schnell in Lötungen jodometrisch. Van Aerde (*J. Pharm. Belg.* **4**, (1922) 909; *C.-B.* **1923**, II, 222).

8. *Kupfer-Legierungen.* — S. 176. — Im Messing. L. W. Winckler (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 716); (elektrol.). F. W. Glaze (*J. Ind. Eng. Chem* **13**, 553; *C.-B.* **1921**, IV, 686). — Weißmetall. [S. a. S. 175 unter d, 2.).] P. Drawe (*Z. angew. Chem.* **31**, 88; *C.-B.* **1918**, II, 220); J. C. Beneker (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, (1911) 637; *C.-B.* **1912**, I, 94); I. Compagno (*Atti dei Linc.* [5] **21**, I, 473; **22**, II, 221; *C.-B.* **1912**, II, 148; **1913**, II, 1703); A. Kling u. A. Lassieur (*Compt. rend.* **173**, (1921) 1081; *C.-B.* **1922**, II, 424); C. C. Bissett (*Met. Ind. Lond.* **18**, 381, 401; *C.-B.* 1921, IV, 492); (in Rückständen als $PbCl_2$). A. Craig (*Met. Ind. N. Y.* **20**, (1922) 338). Im Babbittmetall. J. C. Witt (*Philipp. J. Sci.* [A] **11**, 1916) 169).

10. *Amalgam.* — S. 176. — Als $PbCrO_4$. M. G. Mellon (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 2167; *C.-B.* **1923**, II, 222).

e) *Untersuchung von Bleiverbindungen.* 1. *Bleiglätte.* — S. 176. — L. W. Winkler (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 663); (Gesamtanalyse unreiner). W. Stahl (*Chem.*

Ztg. **45**, (1921) 781). PbO_2 darin kolorimetrisch durch Purpurfärbung beim Kochen mit HCl und Anilinchlorhydrat. W. v. MORGAN (*Pharm. Weekbl.* **57**, (1920) 540; *Chem. Ztg.* **45**, (1921) II, 209).

2. *Mennige.* — S. 176/177. — WINKLER. Jodometrisch. A. BONIS (*Ann. Fals.* **15**, 157; *C.-B.* **1922**, IV, 500). Best. des Pb-Gehalts. G. KAIL (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 494).

3. *Bleiperoxyd.* — S. 177. — Jodometrisch in Ggw. von HCl und NaCl, S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1997; *C.-B.* **1922**, II, 1099); mit As_2O_3. C. R. SOMAYAJULU (*Proc. Sci. Assoc. Maharadjah's Coll.* **1922** (Dez.), 1; *C.-B.* **1923**, II, 1098). Kolorimetrisch [s. unter 1.]. VON MORGAN.

6[a]. *Bleifluorid.* — S. 177. — Lösen in NaOH, Fällen mit H_2SO_4. E. BRUNNER (*Helv. Ch. A.* **3**, (1920) 818; *C.-B.* **1921**, IV, 558).

7[a]. *Bleiphosphat.* — S. 177. — Verflüchtigung von P_2O_5 durch CCl_4. P. JANNASCH u. R. LEISTE (*J. prakt. Chem.* [2] **88**, (1913) 129).

8. *Bleiweiß.* — S. 177. — L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* **35**, (1922) 663); A. SALMONY (*Chem. Ztg.* **31**, 955, 971; *C.-B.* **1905**, II, 356); E. M. LENOBLE (*Ann. chim. anal.* **4**, 118; *C.-B.* **1899**, I, 1140); (elektrol.) UTZ (*Farbenztg.* **18**, 18; *C.-B.* **1912**, II, 1788). Roh- und Hilfsstoffe. M. LIEBIG (*Z. angew. Chem.* **17**, 1671; *C.-B.* **1904**, II, 1773). — Essigsäure. L. MC MASTER u. A. E. GOLDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, 170; *C.-B.* **1920**, IV, 44). CaO. G. J. HOUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* **11**, (1919) 767; *C.-B.* **1920**, II, 693).

10. *Bleisalzlösungen.* — S. 177. — In Salzen starker Säuren durch die Leitfähigkeit. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **57**, (1920) 934; *Z. anal. Chem.* **61**, (1922) 369). Fällen von $Pb(OH)_2$, Oxydieren durch Br, jodometrisch. GLASSTONE. In organischen Salzen. WINKLER. Jodometrisch im Bleiessig. L. CUNY (*J. Pharm. Chim.* [7] **28**, 154; *C.-B.* **1923**, IV, 866). In Burow's Lsg. durch K_2CrO_4. J. L. MAYER (*J. Am. Pharm. Assoc.* **11**, (1922) 514).

11. *Bleichromat (Chromgelb).* — S. 178. — WINKLER.

12. *Bleiarsenate.* — S. 178. — Best. von wasserlöslichem Arsen. G. P. GRAY u. A. W. CHRISTIE (*J. Ind. Eng. Chem.* **8**, (1916) 1109; *C.-B.* **1918**, I, 657).

f) *Bestimmung in chemischen Fremderzeugnissen.* 2. *Pharmaceutische Präparate.* — S. 178. — In saurem Calciumphosphat (Cream Powder). J. MILLER (*Analyst* **48**, 263; *C.-B.* **1923**, IV, 562).

g) *Untersuchung von Gebrauchsgegenständen.* 1. *Glasuren.* — S. 178. — J. H. WALTON JR. u. H. A. SCHOLZ (*Am. Chem. J.* **39**, (1908) 773).

h) *Untersuchung von Getränken und Nahrungsmitteln.* — 1. *Wasser.* — S. 178. — F. A. GOOCH u. J. E. WHITFIELD (*U. S. Geol. Surv.* **1888**, Heft 47); (Chromat). G. K. A. NONHEBEL (*Pharm. Weekbl.* **57**, 423; *Pharm. C.-H.* **61**, 481; *C.-B.* **1920**, IV, 35). Spuren von Pb lassen sich durch Absorption in aschereichen Filtern anreichern, sodaß darauf Essigsäure eine genügend konz. Lsg. liefert. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **58**, (1921) 233).

i) *Physiologische Untersuchungen.* — S. 179/180. — Elektrol., A. S. MINOT (*J. Biol. Chem.* 55, 1; *C.-B.* **1923**, II, 607); als PbS. $PbCrO_4$; jodometrisch. L. T. FAIRHALL (*J. Ind. Hyg.* **4**, 9; *Ber. ges. Phys.* **14**, 198; *C.-B.* **1922**, IV, 923). In Harn, Kot und Geweben jodometrisch nach elektrol. Abscheidung von PbO_2. W. DENIS u. A. S. MINOT (*J. Biol. Chem.* **38**, (1919) 449; *C.-B.* **1920**, III, 680).

Blei und Wasserstoff.

Bleihydrid. — Zu S. 180, Z. 7 im letzten Absatz. — Die B. an einer Pb-Kathode ist bei elektrol. Reduktion organischer Verbb. anzunehmen. K. KINDLER mit O. GIESE (*Ber.* **56**, (1923) 2063).

Zu S. 180, Ende. — Kurze Zusammenfassung: F. PANETH (*Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 452). — Das Glycerin im Kitt begünstigt wohl die B. durch Funkenelektrolyse. — Durch Behandlung von gekörntem Pb mit H im Plücker'schen Entladungsrohr (8 mm Druck), bei schneller Abführung des Hydrids und Ggw. von organ. Katalysatoren (z. B. CH_4). Die Reinigung von den gleichzeitig reichlich entstehenden höhern Kohlenwasserstoffen ist bisher nicht gelungen. FR. PANETH, M. MATTHIES u. E. SCHMIDT-HEBBEL (*Ber.* 55, (1922) 777.)

Blei und Sauerstoff.

I. Pb_2O. Blei(1)-oxyd. Bleisuboxyd. A. *Wasserfrei.* — Zu S. 182, Z. 2 v. o. — Bei der Zers. in Pb und PbO wird Wärme frei. HERSCHKOWITSCH.

II. PbO. Blei(2)-oxyd. Bleioxyd. Plumbooxyd. — A. *Wasserfrei.* b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 182, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — B.-Wärme +49.19 WE., M. HERSCHKOWITSCH (*Z. anorg. Chem.* **115**, (1921) 159); 49.16. Dieser elektrochemische Wert ist wahrscheinlich genauer als die thermochemischen [S. 182]. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1926 [I]).

b[1]) *Bildung und Darstellung im Kleinen.* α) *Amorph.* — Zu S. 182, Z. 3 im letzten Absatz. — Man verdampft Pb als Elektrode im Lichtbogen, verbläst, oxydiert den aus der regelrecht sd. Schmelze entwickelten Dampf und schlägt PbO aus dem Rauch durch Koronaentladung (12000 bis 15000 Volt) nieder. Enthält 0.2 bis 1% PbO_2. V. KOHLSCHÜTTER u. J. L. TÜSCHER (*Z. Elektrochem.* **27**, (1921) 256, 243). So wird ein hoch disperses hellgelbes PbO erhalten, das Kristallformen nicht erkennen läßt. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288). Beim Verdampfen von Pb im Induktionsfunken. HARTLEY. [Vgl. S. 821.]

Zu S. 183, Z. 26 v. o. (Darst. 7.) — Die Darst. größerer Mengen im Laboratorium ist schwierig. Beim Glühen in mäßiger Temp. bildet sich etwas Pb_3O_4. Wird dieses durch stärkeres Glühen zers., so schm. ein Teil des PbO. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1262). — Kristalle von $3PbO,H_2O$ werden beim Erhitzen unter Beibehaltung ihrer Form gelb; ihr Pulver liefert rötlich braunes PbO. GLASSTONE (I, 1922).

Zu S. 183, Z. 7 v. u. (Darst. 11.). — Umschm. von elektrol. PbO_2. V. A. KROLL (*Z. anorg. Chem.* **78**, (1912) 100).

Zu S. 183, Z. 3 v. u. (Darst. 12.). — Man glüht umkrist. $Pb(NO_3)_2$ zunächst gelinde, dann etwas stärker, aber nicht bis zum Schmelzen. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 527). — 12[a]. $PbCl_2$ wird mit $(NH_4)_2CO_3$ in Ggw. von überschüssigem CO_2 behandelt und $PbCO_3$ bei 300° durch überschüssigen W.-Dampf zers. W. DOMINIK (*Przemisl Chemiczny* **6**, 25; *C.-B.* **1922**, III, 237).

Zu S. 184, Z. 3 v. o. — Ueber die Darst. aus $PbCO_3$ s. Darst. 12[a].

β) *Kristallinisch.* — Zu S. 184, Z. 6 im 2. Absatz (Darst. 1.). — S. a. S. 95. Es entstehen bei sorgfältigem Abhalten von CO_2 (Beobachtung u. Mk. an frisch gegossenen Pb-Platten, die mit HNO_3 angeätzt sein können) aus zunächst gebildetem $PbO,3H_2O$ gelbe, grünlich schimmernde Kriställchen (oder Tafeln oder Häufungen) neben einer geringen Menge mennigefarbenen fein körnigen Belags, der nur an der Pb-Oberfläche auftritt. An den Ecken und Kanten der gelben Form sitzen weiße Flocken von Hydroxyd. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* **56**, (1923) 285).

Zu S. 184, Z. 22 im 2. Absatz. — 4[a]. Hierher Darst. 8. von S. 186. Aus krist. $3PbO,H_2O$ durch Erhitzen. [S. a. Darst. (7) unter α) auf S. 183 und oben.] Bei 110° entsteht leicht und vollständig rotes PbO in Pseudomorphosen nach $3PbO,H_2O$, die bei 650° unter Sinterung in pseudomorphes gelbes übergehen. [Bild im Original.] KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288).

Zu S. 184, Z. 2 v. u. (Darst. 5.). — Gelbgrün glänzende Kristalle nach einiger Zeit aus der Lsg. von überschüssigem $3PbO,H_2O$ in 8 n. bis 12 n. KOH. G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* **28**, (1922) 278). Kochen von $3PbO,H_2O$ mit überschüssiger konz. NaOH [s. a. S. 185, unten], GEUTHER; mit so viel, daß sich eben das Hydroxyd völlig löst. Plötzliches Abkühlen gibt dann einen weißen Nd., der sofort rot (oder hell bis sehr dunkel) wird. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283).

Zu S. 185, Z. 19 v. o. (Ende von Darst. 5). — Die freie Energie von $PbO,xH_2O \rightleftharpoons PbO + xH_2O$ (W. beim Dampfdruck von n. NaOH bei 20°) ist $0.005 \times 2 \times 96540$ Joule. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 64 [II]).

Zu S. 185, Z. 13 v. u. (Darst. 7.). — S. a. unter c[1]) und c[2]). — Damit die B. basischen Salzes möglichst vermieden wird, gibt man die Pb-Lsg. in das NH_3. Bei Zufügen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu h. NH_3- und verd. NaOH-Lsg. krist. langsam aus der zunächst klar bleibenden Fl. nur gelbes PbO. Versetzt man je 100 ccm 3 oder 2 n. NH_3 mit je 2 ccm 2 n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bei 15°, so kristallisieren aus der kolloiden sich bald zu weißen Flocken ballenden Trübung an den Wandungen z. T. gelbe Flitter in fächerförmiger Gruppierung. In geringerer Menge durch 4 und 5 n. NH_3. U. Mk. blaßgelbe durchsichtige rhombische Gruppen, teilweise in charakteristischen Zwillingsverwachsungen neben wenigen zinnoberroten isotropen Kugeln von PbO, büschelförmig angeordneten Nadeln von $3PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ und überwiegenden kreuzartigen Zwillingen des $3PbO,H_2O$. Seine Menge wird mit abnehmender NH_3-Konz. kleiner zugunsten des basischen Acetats und namentlich des gelben PbO. Die des roten bleibt annähernd gleich. Größere Mengen von rotem PbO bilden sich (nach der flockigen Zusammenballung des Hydroxyds) bei Ggw. beschränkter Mengen NaOH (z. B. 2 ccm 2 n. NaOH auf 100 ccm 2 n. NH_3 und 2 ccm 2 n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$). Bei 1 und 2 ccm NaOH ist noch basisches Acetat vorhanden, bei 4 ccm nur $3PbO,H_2O$. Die Menge des gelben PbO nimmt mit wachsendem NaOH-Gehalt ab. Auch 5 n. NH_3 mit wenig NaOH zeigt noch den Umschlag weiß → rot; 6 n. gibt nur weiße Ndd. Bei 0.5 bis 1.5 ccm $Pb(C_2H_2O_2)_2$ (1 Stde.) ist rotes PbO in dem ungleichmäßigen gelblichen Ndd. mkr. nicht nachweisbar; bei 5 ccm entsteht ein einheitlicher weißer Nd. Dazwischen bildet sich rotes PbO im Gemenge mit weißen Prodd. Man entfernt die Beimengungen durch kurze Behandlung mit amkal. 0.2 n. Weinsäure, wäscht durch Dekantieren und trocknet in der Leere. [Mkr. Bild a. a. O.] KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (284, 280).

Zu S. 185, Z. 11 v. u. (Darst. 7.). — a) Rötlichbraun durch allmählichen Zusatz der sd. Lsg. von 60 g Bleiacetat in 400 ccm. W. zu der sd. Lsg. von 20 g NaOH in 400 ccm W. b) Grünlich gelb durch fortgesetztes Kochen des bei 90° bereiteten Gemischs von 30 g NaOH in 200 ccm W. mit der allmählich zugefügten Lsg. von 35 g Bleiacetat in 150 ccm W. c) Rot durch 1stündiges Kochen der h. Lsg. von 120 g NaOH in 180 ccm W. mit der von 100 g Bleiacetat in 150 ccm W. unter sehr häufigem Rühren und Ersetzen des verdampfenden W. d) Rötlichbraun nach b), wenn KOH statt NaOH und unter Kochen beim Mischen. e) Gelblich grün, wenn man die Lsgg. nach d) unter dem Sdp. mischt und dann nach b) kocht. GLASSTONE (I, 1690).

Zu S. 186, Z. 2 v. o. — Neben den silberglänzenden Schuppen des gelben PbO erscheinen u. Mk. sehr wenige Kriställchen des roten, die sich optisch wie reguläre verhalten und offenbar nur Pseudomorphosen nach $3PbO,H_2O$ sind. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283).

Zu S. 186, Z. 12 v. o. — Aus $PbSO_4$. [Hierher S. 185, Z. 11 bis 8 v. u.] $PbSO_4$ geht bei gewöhnlicher Temp. durch 10 n. NaOH restlos in rhombische Kristalle von gelbem PbO über, nachdem schnell vorübergehend sich $PbSO_4$ gel. hat. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287). [S. a. unter $PbSO_4$.]

Zu S. 186, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — 8.[a] Aus $PbCl_2$ durch 10 n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. fast sofort, durch 5 n. nach 1 Stde. Die Kristallform des $PbCl_2$ bleibt erhalten. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287). [S. a. unter $PbCl_2$.]

Zu S. 186, Ende des 1. Absatzes. — 10. Erhitzen dünner Schichten von mikrokristallinem $PbCO_3$ auf einer Al-Platte an der Luft auf etwa 400°, von diesem und undeutlich krist. basischem Carbonat im N-Strom auf 450° liefert ohne Formänderung rotes PbO, das bei 650° in citronengelbes übergeht. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288). — 11. Aus $PbCrO_4$ durch sd. 45%ig. KOH (D. 1.47) in grünlichgrauen Flittern, D. 9.55. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 231).

b[2]) *Darstellung im Großen.* α) *Auf trockenem Wege.* — Zu S. 186, Z. 9 im 2. Absatz (Darst. 1.). — Das Pb wird in oxydierendem Gas bei einer Temp. vorbehandelt, bei der es von Krätze befreit werden kann. H. M. GABEL (*Am. P.* 1382282, 6. 12. 1919).

Zu S. 186, Z. 8 v. u. (Darst. 3.). — Man spritzt geschm. Pb durch feine Oeffnungen und oxydiert diese kleinsten Teilchen im Augenblick des Entstehens durch große Mengen im rechten Winkel zugeführter h. Luft (auch im Gemisch mit W.-Dampf). So völlig frei von unverändertem Blei. W. PH. THOMPSON (*D. R.-P.* 328044, 3. 2. 1916). Oxydieren von fein verteiltem Pb unter dem Schmp. mit Luft. G. SHIMADZU (*Engl. P.* 529369, 4. 1. 1921). Man oxydiert Pb-Kugeln in einer Drehtrommel durch Wärme oder Feuchtigkeit an und erhitzt dann auf weniger als 500°. G. SHIMADZU (*Engl. P.* 176924, 30. 12. 1920). Anw. von Druckluft. L. KÜBLER (*D. R.-P.* 351328, 16. 11. 1920). Zur Oxydation dient ein Gemisch von überschüssiger Luft und CO, auch in Ggw. von überhitztem Wasserdampf. L. KÜBLER (*D. R.-P.* 355649, 16. 11. 1920).

Zu S. 187, Z. 18 v. o. (Darst. 7.). — Man verflüchtigt PbS, $PbCO_3$, Pb_3O_4 oder Pb und oxydiert. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 189132, 15. 11. 1922).

Zu S. 187, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — 10[a]. Man erhitzt gekörntes trocknes basisches $PbCO_3$ in einer Drehtrommel im el. Ofen in Ggw. von Luft auf 310° zur Zerstörung organischer Beimengungen und dann unter Luftabschluß auf 600° bis 650°. H. S. REED u. H. L. PUBLOW (*Am. P.* 1376581, 17. 9. 1920). [Darst. aus $PbCO_3$ s. vorher.]

c) *Eigenschaften.* c[1]) Arten. — Zu S. 188, Z. 1 im 2. Absatz. — S. dazu die Angaben unter b), namentlich b[1], β). — Ist polymerisiert (s. Reduktion). H. HÉLIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 43).

Zu S. 188, Z. 3 im 2. Absatz. — Das gelbe und das rote sind bis auf weiteres als polymorph zu betrachten, V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* **56**, (1923) 277); nur als verschiedene Aggregate derselben Teilchen. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1689, 1914 [I]). Die innerhalb beider Modifikationen vorhandenen zahlreichen typischen Formen von verschiedenem Aussehen und Verhalten, die durch bestimmte Darstt. völlig reproduzierbar sind, stellen nur Bildungsformen dar mit Besonderheiten im Grad der Zerteilung und in der Art der Zusammenfassung des zerteilten Stoffs zum Körper. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (276).

Zu S. 188, Z. 10 im 2. Absatz. — Zwei enantiotrope Formen bestehen nach den Potentialen nicht. Die Farbe hängt nur von dem Grade der phys. Verteilung ab. Rotes gibt beim Mahlen bräunlich-gelbes; gelbes oder grünlich-gelbes bei gelindem Zerdrücken braunes. S. a. Darst. aus $3PbO,H_2O$ [S. 843]. GLASSTONE (I, 1922).

Zu S. 188, Z. 22 des 2. Absatzes. — Gelbes entsteht (ähnlich wie durch Oxydation von Pb-Dampf) bei unmittelbarer B. aus mol. Lsg. [nach 7. unter b[1], β)], rotes mit $3PbO,H_2O$ als Zwischenverb., das nicht in erkennbaren Kristallen vorliegen darf, sondern eine bestimmte Zerteilung, zweckmäßig mit gewisser räumlicher Zusammendrängung, haben muß. Im roten sind also mehrere Mol. (3) zusammengeschlossen. Die großen Unterschiede in den Bildungsformen des PbO beruhen vielleicht auf chem. Ursachen, indem die Kondensationsprodd. sich schließlich bis zu kolloiden Teilen entwickeln. Die topochem. Bedingungen der Rk. bewirken, daß bei der spontanen Umwandlung von festem Hydroxyd die B. der nach der Stufenregel zunächst zu erwartenden gelben Zwischenstufe überschlagen wird. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (278).

Zu S. 188, Z. 22 im zweiten Absatz. — Nach (5) unter b[1], β) [S. 184] krist., nachdem reichlich $Pb(OH)_2$ nahe dem Sdp. in Lsg. gegangen ist, beim langsamen Erkalten aus 10 n. KOH gelbes PbO, aus 15 n. KOH rotes, bei dazwischen liegenden Konzz. ein Gemenge, aus 3 n. KOH *schwarzes* oder

stahlgraues. Letzteres ist entweder eine dritte Abart oder oberflächlich reduziertes gelbes. M. P. APPLEBEY u. R. D. REID (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 2130). Nach (5) unter b[1], β) durch sd. Alkali gelbes oder gelblichgrünes. Nach (7) s. oben. GLASSTONE (I, 1690).

Zu S. 188, Z. 17 v. u. — Das gelbe liefert beim Zerreiben im Mörser ein bräunlichrotes Pulver durch Uebergang in die rote beständige Form. APPLEBEY u. REID (2132).

Zu S. 188, Z. 13 v. u. — Von den zwei enantiotropen Modifikationen ist das rote tetragonale unter 587°, das gelbe rhombische über 587° die beständigere Phase. Die Umwandlung verläuft langsam und mit starken Verzögerungen. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* **1917**); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1921) 147). Enantiotropie besteht nicht. Die verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Formen erklären sich durch Unterschiede in den Teilchengrößen oder durch mehr oder minder große Zusammenhäufungen. Die rote Form ändert die Farbe erst nach Erhitzen auf über 540°, hat aber keine bestimmte Umwandlungstemp., sondern diese liegt je nach der Verteilung bis 650°. GLASSTONE (I, 1914, 1920). Die Grundform ist ein braunes Pulver, dessen Teilchen von ziemlich gleichförmig 0.7 μ Dm. das letzte Prod. des Zerreibens aller Formen sind. Die gelbe Form besteht (auch nach der Löslichkeit in NaOH) lediglich aus Zusammenhäufungen (10 bis 20 μ Dm.) dieser kleinen Teilchen, die nahezu dieselben wie die der fein verteilten roten Form sind und sich beim Erhitzen auf 700° und nachherigen Abkühlen aus der gröbern roten Form (3 bis 5 μ) zusammenballen. Letztere zerfallen durch gelinden Druck leicht in feinere Teilchen (0.7 bis 1.5 μ), aus denen auch die rötlichbraune Form und wahrscheinlich das braune Pulver besteht, das beim Zerdrücken der gelben Form zwischen Papier oder im Mörser erhalten wird. Alle Proben enthalten vielleicht kleinere Teilchen als 0.7 μ. Den verschiedenen Teilchengrößen entsprechen die Löslichkeiten in NaOH [s. weiter unten]. GLASSTONE (I, 1691). Die rote Form hat die kleinsten Teilchen. APPLEBEY u. REID (2132).

Zu S. 188, Z. 10 v. u. — Gelbes wird in schm. $KNO_3 + NaNO_3$ rot infolge Aenderung seiner Kristallform. Pb_3O_4 entsteht nicht. J. F. G. HICKS (*J. Phys. Chem.* **25**, (1921) 545).

Zu S. 188, Z. 7 v. u. — Der Farbe des braunroten (Farbkörper 10 g a), das durch Verreiben von sehr feinem gelbem erhalten wird, entspricht die (Farbkörper 10 g b) des nach (1ª) unter α) entstehenden. Es ist außerordentlich fein verteilt und von sehr großer zugänglicher Oberfläche, das anodisch erzeugte voluminöser (1 ccm = 0.8326 g) als das kathodische (1 ccm = 0.5610 oder 0.4641 g). Verblasen mit CO_2 statt mit Luft liefert aus einem feinern Rauch ein helleres Prod. von großem Pulvervol. (1 ccm = 0.335 g), das durch die l. Gasabsorptionsschicht sehr viel leichter benetzbar und weniger lichtempfindlich ist. Verblasen mit O bewirkt keine auffallende Aenderung und keine Steigerung des Gehalt an PbO_2. Das mit NH_3 liefert ein tief graues viel leicht oxydierbares Pb enthaltendes Prod. KOHLSCHÜTTER u. TÜSCHER (243).

Zu S. 188, Z. 4 v. u. — Die rote Farbe geht leicht in braun und hellgelb über. APPLEBEY u. REID.

Zu S. 189, Ende des ersten Absatzes. — Ueber Umwandlung des roten s. oben. Das durch feines Mahlen von gelbem erhaltene *braune* wird gelb nach Erhitzen auf 540°. Umwandlungspunkte zwischen 500° und 600° sowie bei 350° scheinen nicht zu bestehen. Die Farbenänderung beruht nicht auf der Zwischen-B. von Pb_3O_4. GLASSTONE (I, 1920). Das *schwarze* wird beim Zerreiben im Mörser gelb, dann rötlichbraun, schließlich von hellroten Streifen

durchzogen. Eine gleichmäßige rote M. konnte nicht erhalten werden, setzt sich aber nach dem Schütteln mit W. als obere Schicht ab. APPLEBEY u. REID (2132).

c[3]) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 189, Z. 2 im 2. Absatz. — Nach J. E. BARNARD scheint der Grundkristall aller Arten immer tetragonal zu sein. Die gelben und gelblich grünen Formen sind Häufungen. GLASSTONE (1922).

Zu S. 189, Z. 14 im 2. Absatz. — Zusammenhang zwischen Symmetriegröße der Kristalle und chem. Zus. (Komplexsymbol): E. v. FEDOROW (*Z. Kryst.* 53, (1914) 361). — Das gelbe bildet nach T. V. BARKER lange stark doppelbrechende und gerade auslöschende Tafeln. System noch zweifelhaft. APPLEBEY u. REID (2132). Die gelben rhombischen Tafeln sind polychroitisch (blaßgrau, hellgelb), sehr stark doppelbrechend; lagern sich zu je zweien unter 90°, noch häufiger unter 60° (in Form des Andreaskreuzes) oder zu noch mehreren aneinander. P. TERMIER (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 378).

Zu S. 189, Z. 18 im zweiten Absatz. — Das rote tetragonale bildet sehr schwach doppelbrechende kleine basische Oktaeder, die sich zu Kränzen oder Speilern aneinander lagern. Im Anfange der Kristallisation Sterne oder quadratische hohle Zellen. TERMIER (377). Die viereckigen in Berührung mit der Mutterlauge schön irisierenden Platten des roten, das auch alle Uebergänge über Braun nach Gelb zeigen kann, sind wahrscheinlich tetragonal. BARKER bei APPLEBEY u. REID (2132). Das rote erscheint beim Kochen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $Ba(OH)_2$ oder von $3PbO,H_2O$ mit konz. NaOH in Pseudomorphosen nach $3PbO,H_2O$, d. h. in Durchkreuzungszwillingen, die bei weiterer Einw. der NaOH die Umrisse quadratischer Tafeln annehmen können. Diese zeigen zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschungsmaxima, im konvergent polarisierten Licht das Interferenzbild optisch einachsiger Kristalle. Letzteres braucht nicht notwendigerweise auf Zugehörigkeit zum tetragonalen System zu weisen, sondern kann auf Aggregatpolarisation beruhen, wie sie sich auch sonst bei dispersen Gebilden findet. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283). Nach (8[a]) unter b[1], β) in Pseudomorphosen nach $PbCl_2$. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287).

Zu S. 189, Z. 19 im 2. Absatz. — Kontraktion bei B. aus den Elementen 31%. N. BEKETOW (*J. russ. phys. Ges.; Ber.* 20, (1887) Ref., 189). Die D. hängt, ohne erkennbare Gesetzmäßigkeiten, von der Darst. ab; z. B. $D.^{20}_{4}$ für rotes, durch Kochen der h. Mischung von NaOH- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. erhaltenes 9.28; für rötlich-braunes gefälltes 9.20, durch Mahlen des gelben erhaltenes 9.33; für gelbes, beim Erhitzen von rotem entstandenes 9.53; beim Erhitzen von käuflichem gebildetes 9.20. GLASSTONE (I, 1920).

Zu S. 189, Z. 21 im zweiten Absatz. — D. des gelben 8.70, des roten 9.27 (beide naß dargest.). APPLEBEY u. REID (2132). D. [des gelben] 9.375; Aeq.-Vol. 23.8. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/22) 42). Daß [nach dieser Angabe und nach anderen] das gelbe eine höhere D. als das rote hat, ist an sich nicht wahrscheinlich. Sie dürfte durch Sinterung bedingt sein. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288).

Zu S. 189, Z. 19 v. u. — Durch Zermahlen nimmt die scheinbare D. der schweren kristallinischen Bleioxyde zunächst ab, dann (anfangs schnell, später langsamer) zu, bis ein Grenzwert erreicht ist; die der leichten amorphen Oxyde von Anfang an zu. O. W. BROWN, S. V. COOK u. J. C. WARNER (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 477). — Erhitzen auf 500° ändert das Vol. von gewöhnlichem Massicot nicht, sintert das nach (1[a]) erhaltene zu 43.5 %. KOHLSCHÜTTER u. TÜSCHER (244).

Zu S. 189, Z. 12 v. u. — Ballt bei 410° zusammen. G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 121).

Zu S. 189, Z. 8 v. u. — Spez. Wärme (und Mol.-Wärme) von geschm. Bleiglätte 0.0509 (11.4), REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); von krist. pulvriger 0.0512 (11.4), REGNAULT, 0.0553 (12.3) (19° bis 51°). H. KOPP (*Ann., Suppl.* 3, (1864/5) 80, 294).

Zu S. 189, Z. 2 v. u. — Spez. und Mol.-Wärme bei den abs. Tempp. T° nach SCHWERS bei W. NERNST u. F. SCHWERS (*Ber. Berl. Akad.* **1914**, 368):

T°	21.3	25.0	30.5	37.1	42.1	52.5	67.0	79.8	92.7
c	0.315	0.396	0.503	0.612	0.701	0.847	1.012	1.170	1.305
C	1.55	1.95	2.47	3.01	3.45	4.17	4.98	5.76	6.42

Zu S. 189, Z. 1 v. u. — Bildungswärme (elektrochem. bestimmt) für das rote 49.61 WE. GLASSTONE (I, 1914).

Auf S. 190, Z. 6 v. o. lies: — Schmp. des bräunlichgelben kristallinischen von C. A. F. Kahlbaum, das durch geringe Mengen Pb verunreinigt ist und bei 600° 0.24% verliert, in der Hitze rot, nach dem Erkalten hellgelb und ohne Rückstand von PbO_2 klar l. in verd. HNO_3 ist, 835°, mit möglicher Unsicherheit von wenigen Graden durch die nicht zu vermeidende Verunreinigung mit SiO_2 aus dem Tiegel. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 369).

Zu S. 190, Z. 13 v. o. — Schmp. (des durch Glühen aus reinem $Pb(NO_3)_2$ und des aus sd. wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch NaOH erhaltenen) 879°. In oxydierender Atm. werden reine Pt-Tiegel nicht merklich angegriffen. Die Form der Erhitzungskurven ist stark von Verunreinigungen abhängig. Auf den Abkühlungskurven Unterkühlungen von 5 bis 20°. Schmelzwärme beträchtlich. GERMS; JAEGER u. GERMS.

Zu S. 190, Z. 14 v. o. — Schmp. 870°. L. BELLADEN (*Gazz. chim. ital.* **52**, (1922) II, 160).

Zu S. 190, Z. 12 v. u. — Verdampft schwierig bei gewöhnlicher Temp. Nach 6 Monaten sind die Spitzen eines darüber hängenden Ag-Blatts [S. 820] goldfarbig durch eine (wohl infolge Dissoziation des PbO entstehende) Legierung. C. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 220).

Zu S. 190, Z. 9 v. u. — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.381$ (-0.449), Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.024$ (0.026) für das gewöhnliche (die schwefelgelbe Abart) bei 18° (18°), 3488 (3896) g/l, Feldstärke rd. 10000 (c g s). ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 245). — Das k. zu Stücken gepreßte leitet el. schlechter als das bei etwa 360° gepreßte (z. B. bei 108° L = unmeßbar gegen 0.031, bei 228° 0.070 gegen 0.250, bei 271° 0.299 gegen 0.818, bei 357° 5.536 gegen 9.31). Nach starkem Erhitzen leiten beide (infolge mol. Umwandlung?) besser, auch noch am nächsten Tage (z. B. bei 273° 0.695 gegen 1.381). J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* **43**, (1891) 718, 721). Das gepreße Pulver leitet el. nicht. F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 864). — Leitet zum Teil elektrol. G. VON HEVESY (*Danske Vidensk. Medd.* **1921**, III, Nr. 12).

Zu S. 190, Z. 4 v. u. — Potential der Elektrode Pb/PbO in n. NaOH 0.5594 Volt beim gelben, 0.5668 beim roten. Dissoziationskonstante des $Pb(OH)_2$ als Säure 0.39×10^{-11} beim gelben, 0.33×10^{-11} beim roten. APPLEBEY u. REID. Die Potentiale sind beim gelben, gelblich grünen, roten und rötlich braunen nahezu gleich (gef. -0.5598 für das gelbe, -0.5621 für das rote). Die freie Energie der Rk. $2PbO = 2Pb + O_2$ ist also von der Art des PbO so gut wie unabhängig. Temp.-Koeffizient zwischen 0° und 25° -0.00034 Volt für 1°. GLASSTONE (I, 1919). Bei 25° -0.539 Volt, CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 199), korr. -0.558. GLASSTONE (1919). EMK. der Zelle $Pb/PbO\text{-}H_2/Pt$ bei 25° gef. 0.247 Volt, ber. 0.257, bei 0° 0.265 nach anderer Methode. GLASSTONE (I, 1926). Ein Element Zn : PbO (auf Fe) in NaOH hat 0.69 Volt, nach 130stündiger Arbeit 0.61. C. M. NEWTON (*Lum. él.* **26**, (1887) 434).

c³) *Chemisches Verhalten.* α) *Einwirkung von Luft, Licht und Wärme.* — So lies auf S. 191, Z. 1 v. o. und fahre auf Z. 2 fort: — An der Luft nimmt sowohl das rhombische als auch das tetragonale schnell CO_2 auf. TERMIER (378).

Zu S. 191, Z. 6 v. o. — Die Wrkg. des Lichts, die stärker ist als beim ZnO und andern schwer reduzierbaren Oxyden, wächst mit dem Druck bis zu einem Höchstwert (unter Rötlichfärbung) und nimmt dann ab. G. A. DIMA (*Bul. soc. Ştiinte din Cluj* 1, (1922) 321; *C.-B.* **1923**, III, 718).

Zu S. 191, Z. 8 v. o. — Sonnenlicht schwärzt und färbt bei längerer Einw. in den tiefern Schichten dunkel- bis orangebraun, während die das W. berührende Fläche weiß (durch $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$) wird. Es ist zunächst Spaltung in Pb und O, dann Oxydation durch diesen zu PbO_2 und schließlich B. von Plumbaten anzunehmen. Letztere erfolgt nicht in dem Rückstande, der beim Kochen mit HCl [s. unter $PbCl_2$] bleibt und die gegen Licht unbeständigen Teile des PbO darstellt. Verd. HNO_3 löst das dissoziierte Pb unter Entw. von H und hinterläßt etwas dunkelbraunes PbO_2. C. Renz (*Z. anorg. Chem.* **116**, (1921) 62). Das stahlgraue bildet sich aus dem gelben durch Sonnenlicht (9 Monate) sowohl in der Leere als an der Luft, sodaß deren O keine Rolle spielt. Rotes entsteht nicht. Applebey u. Reid (231).

Zu S. 191, Ende des 1. Absatzes. — Dissoziiert vollständig bei 2600° abs. bzw. 2860° abs. Glasstone (I, 1925).

β) Oxydation. — Zu S. 191, Z. 4 im 2. Absatz. — Bei 17° ist die freie Energie der Rk. $3PbO + \frac{1}{2}O_2 = Pb_3O_4 = 12350$ cal., die gesamte 16750. S. Glasstone (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 1460).

Zu S. 191, Ende. — Oxydation durch NO siehe S. 850.

γ) Reduktion. — Zu S. 192, Z. 8 v. o. — Die Red. durch H beginnt bei 190° bis 195°. Wright u. Luff (529). PbO wird bei 350° im H-Strom braun, behält einen Teil des O (dagegen $PbCO_3$ bei 325° vollständig red.), der erst bei höherer Temp. vollständig fortgeht. H. Hélier (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 43). Messungen über den Austausch von O gegen H˙ an der Oberfläche: G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 149).

Zu S. 192, Z. 9 v. o. — H unter Druck reduziert das mit W. bedeckte sehr schwierig bei höherer Temp. zu Pb in sehr geringer Menge. W. Ipatjew u. W. Werchowski (*Ber.* **42**, (1909) 2088; *J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 484).

Auf S. 192, Z. 25 v. o. lies: — Die Red. beginnt mit sehr porösem C (aus CO und Fe_2O_3) bei 415°, mit dichter Zuckerkohle bei 435°. Wright u. Luff (529).

Zu S. 192, Z. 20 v. u. — CO reduziert bei 240° bis 300° äußerst langsam. L. Peetz (*Metall.* **1**, (1904) 296).

Zu S. 192, Z. 17 v. u. — KH reduziert zu Pb bei gelindem Erhitzen. H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 1143; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 354).

Zu S. 192, Z. 12 v. u. — Ueber Einw. von Ca und CaH_2 s. bei der Darst. von Pb [S. 799].

Zu S. 193, Ende des 1. Absatzes. — Die Dämpfe primärer Alkohole reduzieren über 260° langsam unter B. von CO_2 und Aldehyd, schneller über 325° unter teilweiser Oxydation der Aldehyde zu den Säuren. Ein Teil von diesen bildet krist. Salze, die ihrerseits wieder teilweise zers. werden zu symmetrischen Ketonen. Das Pb katalysiert die H-Entziehung. P. Sabatier u. A. Mailhe (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 322).

δ) Löslichkeit. — Zu S. 193, Z. 3 im 2. Absatz. — In Wasser bei 25° 3.8×10^{-6} g-Mol./l (nach der EMK. 0.614 Volt gegen die HgCl-Elektrode). A. Ch. Cumming (*Trans. Faraday Soc.* **2**, (1907) 211). — Die Lsg. in W. ist die hypothetische Säure $H.HPbO_2$ mit dem *Plumbit*-Anion $[HPbO_2]$. [S. a. S. 201.] Glasstone.

Zu S. 193, Z. 11 im 2. Absatz. — Dissoziationskonstante der Säure $H \cdot HPbO_2$ bei 25° 1.32×10^{-12}. Glasstone (I, 1697).

Zu S. 193, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Löslichkeitsprod. des roten bei 25° $L = [Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2 = 1.17 \times 10^{-15}$, woraus Löslichkeit etwa 0.26×10^{-3} g-Mol./l. Glasstone (I, 1924).

Zu S. 193, Ende des 2. Absatzes. — Sehr verd. Essigsäure oder 0.2 n. amkal. Weinsäure löst das gelbe schneller als das rote. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (285).

Zu S. 193, Z. 2 v. u. — n. NaOH löst bei 25° 0.0576 g-Mol./l, 0.100 n. 0.0089 zu $NaPb(OH)_3$, CUMMING (210); n. NaOH bei 20° etwa 1.8 mal so viel gelbes wie rotes. 1 l enthält 1.80×10^{-15} g $Pb^{\cdot\cdot}$ vom gelben, 0.90×10^{-15} vom roten. Löslichkeitsprod. $[Pb^{\cdot\cdot}]\,[OH']_2$ für das gelbe 0.91, das rote 0.47×10^{-15}. APPLEBEY u. REID (2133, 2136). Löslichkeit in n. NaOH von 20° ohne Schütteln der meisten Teile des rötlich-braunen und gelben 0.039 g-Mol./l, des roten 0.035; unter gelindem Schütteln, wobei kleine Teilchen abgerieben werden, des rötlich-braunen 0.049, des roten 0.029, des gelben und gelblich-grünen 0.047 bis 0.049, des durch Zerreiben des roten erhaltenen bräunlich-gelben 0.040. In alkal. Lsg. besteht das Bestreben, in Pb_3O_4 überzugehen, falls noch PbO_2 vorhanden ist. GLASSTONE (I, 1692).

Zu S. 194, Ende des vorletzten Absatzes. — L. in der Lsg. von $(NH_4)NO_3$ in fl. NH_3. DIVERS; E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 4; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 820).

Auf S. 194, Z. 1 im letzten Absatz lies: — In Erdalkali- und Erdmetallverbindungen. — L. in $Ca(OH)_2$ (Unterschied von ZnO). H. PAPE (*D. R.-P.* 354096, 16. 1. 1917).

Zu S. 194, Z. 5 im letzten Absatz. — Die h. konz. Lsg. in $MgCl_2$ läßt beim Eingießen in stark überschüssiges k. W. $3PbO,PbCl_2,3H_2O$ fallen. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **104**, (1887) 360).

Zu S. 194, Z. 9 v. u. — H. HOF (*Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 40); entgegen ANDRÉ. — S. a. HOF auf S. 352, bei den Nachträgen dazu und zu S. 349.

Auf S. 195, Z. 3 u. 4 im 3. Absatz lies: — Geschm. NaCl nimmt nur wenig PbO (als solches) auf. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntn. d. unorg. Schmelzverbb.*, Braunschw. **1880**, 16).

Zu S. 195, Ende des 3. Absatzes. — Die Solvolyse in geschm. NaCl ist bei 850° bis 870° praktisch vollständig. J. F. G. HICKS mit W. A. CRAIG (*J. Phys. Chem.* **26**, (1922) 563).

ε) *Sonstiges Verhalten.* — Zu S. 195, Z. 1 des vorletzten Absatzes. — Gegen Stickstoffverbindungen. — NO wird bei 650° zu 1.7% zers. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 314).

Schwefel und Verbindungen. — Zu S. 195, Z. 8 im vorletzten Absatz. — CS_2-Dampf liefert krist. PbS [S. 277] und daneben SO_2 und CO_2, nicht COS. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **109**, (1888) 913).

Zu S. 195, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz. — SnS_2 gibt beim Erhitzen Pb und SnO_2. H. ROSE (*Pogg.* **91**, (1853) 104).

Zu S. 195, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Einw. von H_2SO_4 s. bei $5PbO,3SO_3$ [S. 873].

Halogene und Verbindungen. — Zu S. 195, Z. 6 v. u. — Fl wirkt in der Kälte nicht, liefert in der Wärme eine gelbliche Verb. (wahrscheinlich ein Oxyfluorid). H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 261).

Zu S. 196, Z. 5 v. o. — HCl-Gas führt bei gewöhnlicher Temp. vollständig in $PbCl_2$ über, J. B. MOYER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1032); HBr-Gas in der Hitze wahrscheinlich in $PbO,5PbBr_2$. E. A. ATKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 800).

Zu S. 196, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Bei der Umsetzung mit KCl erfordert die Erzeugung von 1 g KOH praktisch etwa 16 g PbO. Als höchste Konz. kann 112 g KOH/l erreicht werden. Zum Wiedergewinnen des PbO aus dem $PbCl_2$ [s. oben] ist $(NH_4)_2CO_3$ geeignet. $Ca(OH)_2$ und $Ca(HCO_3)_2$ führen nicht zum Ziel. DOMINIK.

Zu S. 196, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Geschm. $ZnCl_2$ setzt zu $PbCl_2$ um. F. RODERBOURG (*D. R.-P.* 241483, 24. 5. 1910).

Zu S. 196, Ende des 1. Absatzes. — Die O-Entw. aus geschm. $KClO_3$ wird

vermehrt und Cl gebildet. HODGKINSON u. F. K. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 309).

Bor- und Kohlenstoffverbindungen. — Zu S. 196, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. — CaB_6 wird bei Rotglut heftig oxydiert. MOISSAN u. P. WILLIAM (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 1018). — CO führt bei 200° im geschlossenen Rohr teilweise in $PbCO_3$ über. WRIGHT u. LUFF. [S. a. bei $PbCO_3$.]

Metallverbindungen. — Auf S. 196, Z. 3 im letzten Absatz füge zu HOEHNEL zu: — TH. POLECK (*Ber.* 27, (1894) 1053).

Zu S. 196, nach Z. 3 im letzten Abschnitt. — BaO_2 (1 und 2 Mol.) liefert unter etwa 450° ein hellbraunes unbekanntes höheres Oxyd des Pb (nicht PbO_2), wobei sich O wenig oder sehr schwach entwickelt, über 500° unter deutlicher Abgabe von O schwarzes Ba_2PbO_4 [s. dieses]. Die braunen Prodd. sind l. in verd. HNO_3 und geben mit sd. W. oder $(NH_4)NO_3$ einen roten Körper, der Ba-frei erhalten werden kann, nicht Mennige ist (unl. in verd. HNO_3, die ein braunes Pulver, vermutlich PbO_2) hinterläßt; durch längeres Kochen mit $(NH_4)NO_3$ bräunlich). J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIGBERGK (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 127).

Zu S. 197, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Wird unter $AgNO_3$- oder Ag_2SO_4-Lsg. schon im Halbdunkel, viel schneller im Sonnenlicht schwarz durch Ausscheidung von Ag_2O. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 114, (1920) 151).

Organische Stoffe. — Zu S. 198, Z. 3 v. o. — Erhöht die kritische Temp. des Vulkanisationsbeschleunigers Piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin. P. L. BEAN (*Ind. Rubber J.* 64, (1922) 1051; *C.-B.* 1923, I, 755).

Zu S. 198, Z. 18 v. o. — Wss. Pyridinnitrat und -chlorhydrat lösen leicht. [Siehe S. 503 u. 504.] PINCUSSOHN (I, 34).

c[4]) *Zusammensetzung.* — Zu S. 198, Z. 7 im 2. Absatz. — Gef. nach (12) unter b[1], *a*) 92.77 % Pb (ber. 92.83). WRIGHT u. LUFF (527).

Zu S. 198, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Mit PbO_2 verunreinigtes färbt beim Kochen mit konz. HCl Anilinchlorhydrat purpurn. W. V. MORGAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 1055).

Zu S. 198, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — Bleiglätte kann neben PbO enthalten Pb_2O_3 und Pb_3O_4 in ganz geringen Mengen, Pb, Ag_2O, Ag, CuO, Bi_2O_3, CdO, As_2O_5, Sb_2O_5, SnO_2, ZnO, NiO (Spur), Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO, SiO_2 sowie SO_3 und CO_2 in geringen Mengen. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 781).

B. *Wasserhaltig.* a) *Allgemeines.* α) *Natur.* — So lies auf S. 198, Z. 3 v. u. und fahre gleich fort: — Viele physik. und chem. Eigenschaften des sog. Bleihydroxyds, namentlich sein äußerst geringer Dampfdruck bei gewöhnlicher Temp., sprechen für das Vorliegen eines Bleiplumbits. Die für $3PbO,H_2O$ und $2PbO,H_2O$ angegebenen Darstt. führen zu $5PbO,2H_2O$ und $8PbO,3H_2O$, die entweder Verbb. oder feste Lsgg. zweier oder mehrerer einfacher Hydroxyde sind. Die Aenderung der durch Alkali aus Pb-Lsg. fallenden Ndd. mit der Temp. und der Konz. des Fällungsmittels beruht wahrscheinlich auf der Aenderung der adsorbierten W.-Menge. Alle Prodd. beginnen sich im Strom trockner CO_2-freier Luft bei 105° bis 110° zu zers., wenn der H_2O-Gehalt auf 3.08 bis 3.13 % gesunken ist. Das fortgegangene W. wäre nur adsorbiert gewesen. Für $5PbO,2H_2O$ ber. 3.18, für $8PbO,3H_2O$ 2.94 % H_2O. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 66, 61). [S. a. die H_2O-Bestt. unter c) und d).]

β) *Darstellung und Eigenschaften.* — Es folgt der alte Abschnitt a) von S. 198/9 mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 198, Z. 1 des letzten Absatzes. — Durch Alkalihydroxyde aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Aus $Pb(NO_3)_2$ fallen basische Nitrate. A. SCHAFFNER (*Ann.* 51, (1844) 175); A. OGATA u. T. KAI'UN (*J. Pharm. Soc., Japan* 1923, Nr. 492, 11). [S. a. die Literatur unter c) auf S. 199.]

Zu S. 199, Ende des 1. Absatzes. — Das Hydroxyd, das durch Digerieren des frisch gefällten mit Alkalihydroxyd, Waschen und Trocknen in der Leere entsteht, ist dasselbe

wie das gewaschene und getrocknete ursprüngliche. GLASSTONE (59). — Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und NH_3 sowie aus $Pb(NO_3)_2$ und $Ba(OH)_2$ entstehen verschieden zusammengesetzte Hydroxyde, W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 580); nicht diese, sondern basische Salze. GLASSTONE (59). $BaSO_4$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $Zn_2(OH)_2CO_3$ und $PbCO_3$ bilden mit $Pb(OH)_2$ (das aus basischer Bleiacetatlsg. stammt) Adsorptionsverbb. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383).

c) $3PbO,H_2O$. — Zu S. 199, Z. 1 im letzten Absatz. — Kann als *Bleiplumbit* $Pb(HPbO_2)_2$ aufgefaßt werden. GLASSTONE (65).

Zu S. 199, Z. 4 im letzten Absatz. — Etwas NaOH vermehrt die Menge des Hydroxyds und macht es dichter, während die B. von gelbem PbO [S. 843] stark herabgesetzt und die von rotem völlig unterdrückt wird. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (286).

Zu S. 199, Z. 6 im letzten Absatz. — Man setzt 2n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu 50 Vol. 10 oder 12n. NH_3. Bei geringerer NH_3-Konz. entstehen [S. 844] neben der Verb. PbO und basisches Acetat. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (280).

Zu S. 199, Z. 10 v. u. (Darst. 3.). — NH_3 muß eine bestimmte Konz. haben. Man läßt das Gemisch von 50 ccm k. gesättigter Lsg. von basischem Bleiacetat (durch Kochen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit PbO) mit dem von 45 ccm W. und 5 ccm NH_3, $D.^{15}$ 0.880, 24 Stdn. in verschlossener Flasche stehen. Stark brechende Kristalle an den Wänden und am Boden. GLASSTONE (58).

Zu S. 199, Z. 7 von u. (Darst. 4.). — Das Verf. von MULDER ist unsicher, weil leicht PbO entsteht. GLASSTONE (59).

Zu S. 199, Z. 6 v. u. — Wird der durch Alkalihydroxyd aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. erhaltene Nd. wiederholt mit NaOH digeriert, so kann von basischem Nitrat freies Hxdroxyd entstehen. GLASSTONE (59).

Zu S. 200, Z. 5 v. o. — Aus der Lsg. von 6 g $Ba(OH)_2,8H_2O$ in 450 ccm W. durch die von 5.97 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 108 ccm W. in größern Kristallen als aus 3fach konzentrierteren Lsgg. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287). Aus k. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Ba(OH)_2$ entsteht $5PbO,3H_2O$. BÖTTGER.

Zu S. 200, Z. 9 v. o. (Darst. 5.). — So bildet sich basisches Nitrat. GLASSTONE (59).

Zu S. 200, Z. 14 v. o. — 5[a]. Man setzt $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zu NaOH enthaltenden NH_3. Z. B. 2 oder 5 ccm 2n. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, 100 ccm 2n. NH_3, 4 ccm 2n. NaOH. [S. a. S. 844.] KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (282).

Zu S. 200, Ende des 1. Absatzes (Darst. 10.). — So entsteht grünes PbO. Die kalte Lsg. setzt an der Luft langsam Kristalle ab. Vgl. LUEDEKING [unter d) auf S. 202]. GLASSTONE (59).

Zu S. 200, Z. 4 im letzten Absatz. — Kristallinischer Nd. aus kreuzartig verwachsenen Zwillingskristallen, ohne Auslöschung im polarisierten Licht. Größere Kristalle aus verd. Lsgg. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281).

Zu S. 200, Z. 7 v. u. — Verändert das Gew. im Vakuumexsikkator nicht, hat also bei gewöhnlicher Temp. keinen Dampfdruck, während sich 22 mm ber. GLASSTONE (64).

Zu S. 200, Z. 3 v. u. — Die Einw. des Lichts ist viel schwächer als beim PbO [S. 848]. DIMA.

Zu S. 200, Ende. — S. a. Darst. von rotem und gelbem PbO unter Darst. (7) auf S. 183 und (5[a]) auf S. 843. Erhitzen im CO_2-freien trocknen Luftstrom bewirkt bei 80° geringe Gew.-Abnahme, in 3 Stdn. (1.700 g) bei 105° eine von 0.5 %, in weiteren 3 Stdn. bei 110° eine von 1.6 % (ber. für B. von $6PbO,H_2O$ 1.3 %) unter schwach rötlicher Färbung, weiterhin eine von 2 % unter Rotfärbung. A. GEUTHER (*Ann.* **219**, (1883) 67).

Zu S. 201, Z. 7 v. o. — Ist löslicher als die Hydroxyde des Zn, Cu, Al, Fe^{III}; weniger l. als die des Ni, Ag, Fe^{II}, Mn^{II}, Mg, Ca. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **609**; *C.-B.* **1916**, II, 840).

Zu S. 201, Z. 24 v. o. — Erhitzen mit W. bei 100° im Einschlußrohr gibt

in einigen Stunden orangefarbige Kristallflitter [rotes PbO]. PLEISSNER. Die Kristalle sind Pseudomorphosen nach $3PbO,H_2O$. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283).

Zu S. 201, Z. 25 v. o. — Ueber Wrkg. von sd. NaOH s. a. S. 844.

Zu S. 201, Z. 30 v. o. — Bei gewöhnlicher Temp. bewirkt 2 bis 10 n. NaOH außer teilweisem Lösen zu Plumbit keine Umwandlung; 18 n. NaOH rötet. Ob durchgreifende Umwandlung zu PbO eingetreten war, konnte nicht festgestellt werden. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (286).

Zu S. 201, hinter Z. 26 v. u. (HERZ). — Die Löslichkeit des frisch gefällten, in KOH ist gleich der des getrockneten. Das erste erfordert auf 1 g-Mol. 14.8 g-A.eq. KOH. Das zweite ergibt bei 0.9985 (0.1177) n. KOH 0.0631 (0.00892) g-Mol. PbO,xH_2O/l 158 (13.2) $KOH/PbO,xH_2O$. GLASSTONE (59, 63). [Löslichkeit in NaOH s. Nachtrag zu S. 564.]

Zu S. 201, Z. 23 v. u. — NH_3 (2 bis 12 n.) verändert nicht. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (286).

Zu S. 201, Z. 22 v. u. — NH_4- und Alkalisalze führen beim Schütteln das frisch gefällte in basische Bleisalze über, wenn diese unl. oder wl. sind. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 432).

Zu S. 201, Z. 18 v. u. — NH_4Fl- und KFl-Lsg. liefern kein basisches Bleifluorid. STRÖMHOLM (449).

Zu S. 201, Z. 14 v. u. — KCl-Lsg. (0.05 n.) liefert beim Schütteln in der Kälte $6PbO,PbCl_2,2H_2O$. STRÖMHOLM (434).

Zu S. 201, Z. 12 v. u. — NH_4ClO_3 und $KClO_3$ geben kein basisches Bleichlorat. STRÖMHOLM (449). — KBr (0.05 n.) liefert $6PbO,PbBr_2,2H_2O$. STRÖMHOLM (436).

Zu S. 201, Z. 11 v. u. — KJ (0.05 n.) liefert $6PbO,PbJ_2,2H_2O$. STRÖMHOLM (437). — Boraxlsg. scheint nicht nennenswert angegriffen zu werden. STRÖMHOLM (449).

Zu S. 201, Z. 6 v. u. — KCN wird seiner Lsg. beim Schütteln mit $3PbO,H_2O$ wenig entzogen. STRÖMHOLM (449).

Zu S. 202, Z. 7 v. o. — Von Salzen organischer Säuren führt $(NH_4)_2C_2O_4$ (0.05 n.) in $7PbO,3PbC_2O_4,H_2O$, Natriumpikrat in $3PbO,Pb[C_6H_2(NO_2)_3O]_2,2^1/_2H_6O$ über. Die Lsgg. der Alkalisalze der Essig-, Methyläther-, Benzolsulfon- und Naphthalisulfonsäure werden nur verschwindend, die der Bernstein-, Kampfer- und Phthalsäure wenig alkal. STRÖMHOLM (447, 448, 450). — Substantive Farbstoffe werden gut adsorbiert. Beim Auflösen des $Pb_3O_4H_2$ entsteht entweder eine neue Adsorptionsverb. oder Spaltung. R. HALLER (*Koll. Z.* **27**, (1920) 30).

Zu S. 202, nach der Tabelle. — Gef. nach (2, α) mit 10 (12) n. NH_3 89.30 (89.41) % Pb, 2.75 (2.68) H_2O (ber. 90.39, 2.65). KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281). — Gef. im trocknen CO_2-freien Luftstrom bei 105° bis 110° nach (3) 3.09 % H_2O, (4) Verf. PLEISSNER 3.50, (10) 3.75. GLASSTONE (60).

Auf S. 202 ist vor Abschnitt d) einzufügen:

c[a]) $8PbO,3H_2O$ (?). — S. unter a).

d) $2PbO,H_2O$ (?) — Zu S. 202, Z. 1 in diesem Abschnitt. — Kann als *basisches Bleiplumbit* $Pb(OH)(HPbO_2)$ aufgefaßt werden. GLASSTONE (65).

Zu S. 202, Z. 2 im Abschnitt d) (zu Darst. 1). — KOH muß im Ueberschuß sein (a). Auch (b) aus wss. $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch KOH. Die feinen, fast schleimigen Ndd. werden mit h. W. gewaschen und bei 105° getrocknet. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 406, 405).

Zu S. 202, Z. 5 von Abschnitt d). — LUEDEKING auch *Compt. rend.* **114**, (1892) 544.

Zu S. 202, Ende von Abschnitt d). — Gef. nach (1, a) 96.50 % PbO, nach (1, b) 96.62, 96.63, 96.58, 96.70. LÖWE. — Gef. nach (1) 3.09 bis 3.96 % H_2O (ber. 3.88), umso mehr, je höher die Temp. und die Verdünnung; nach (2) 3.10 %. GLASSTONE (60).

Auf S. *202 ist hinter Abschnitt d) einzufügen:*

d[a]) $5PbO,3H_2O$ (?). — S. unter c), Darst. 4.

d[b]) $5PbO,2H_2O$ (?). — S. unter a).

e) PbO,H_2O. *Bzw.* $Pb(OH)_2$. — Zu S. 202, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Ist $H.HPO_2$. — Lösen des PbO oder des gewässerten in W. — Dissoziationskonstante bei 25° 1.35×10^{-12}. GLASSTONE (63).

f) *Wäßrige Lösungen und kolloides Bleihydroxyd.* — Zu S. 202, Z. 1 im letzten Absatz. — S. a. S. 94, 201, 810, 826, 852.

Zu S. 202, Z. 10 v. u. — $Pb(OH)_2$ geht in KOH oder NaOH zum größten Teil in kolloide Lsg. N. G. CHARTERJI u. N. R. DHAR (*Chem. N.* **121**, (1920) 253).

Zu S. 202, nach Z. 9 v. u. — Beim Eingießen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in NH_3 zunächst [S. 844]. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281).

Zu S. 202, Z. 8 v. u. — Auf Rotglut erhitztes Pb wird in k. W. getaucht. M. KIMURA (*Mem. Coll. Kyoto* 5, (1913), 211; *C.-B.* **1914**, I, 98).

III. Blei(2)(4)-oxyde. — Auf S. 203 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

A[a]. Pb_5O_6. [?] — Die nach dieser Formel zusammengesetzte Mennige des Handels ist als bestimmte Verb. aufzufassen, weil, wenn sie ein Gemenge von 2PbO und Pb_3O_4 wäre, beim Erhitzen mit CO_2 im geschlossenen Rohr auf 200° dieses aufgenommen werden müßte. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 543).

C. Pb_3O_4. — Zu S. 203, Ende des 3. Absatzes. — Für die Auffassung als Bleiorthoplumbat [Salz von H_4PbO_4, S. 226] spricht auch ihr Auftreten in stark alkal. K_2PbO_2-K_2PbO_3-Lsgg. [s. Darst. (12[a])]. GRUBE (287). Ist wahrscheinlich Pb_2PbO_4, weil Pb_3O_4 in alkal. Lsg. Pb-Ionen abspaltet (nur das Potential der Elektrode $Pt/Pb_3O_4 + PbO_2$ ist konstant und reproduzierbar: 0.325 Volt bei 17° ($H^{\cdot}$)), und weil das Potential Pb/Pb_3O_4 in 20%ig. Alkalihydroxyd bei Zimmertemp. konstant —0.610 Volt (ber. —0.617) ist. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 1457).

b) *Bildung und Darstellung.* — b[1]) *Im Kleinen.* — Zu S. 204, Z. 13 im 2. Absatz (Darst. 6.). — Vielleicht spielen bei der Umwandlung Pb-Isotope [vgl. S. 849] eine Rolle. RENZ.

Zu S. 204, Z. 15 im 2. Absatz. — Freie Energie der Rk. $3PbO + \frac{1}{2}O_2 = Pb_3O_4$ 0.536×96540 Joule = 12350 cal. bei 17°; Gesamtenergie 16750 cal. GLASSTONE (1460).

Zu S. 206, Z. 8 v. o. — 12[a]. Aus Gemengen von 2 Mol. K_2PbO_2 mit 1 Mol. K_2PbO_3 in 12.5 n. bis 6.9 n. KOH beim Stehen. Dekantieren, Absaugen, Fortwaschen des KOH mit abs. A., Trocknen über KOH in der Leere. G. GRUBE (Verss. von E. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und E. PFUNDER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 286). [S. a. unter K_2PbO_3.]

Zu S. 206, Z. 13 v. o. (Darst. 13.). — 13[a]. Aus PbO_2 im Gemenge mit Pb-Schwamm in 15%ig. NaOH in einigen Monaten. Potentialmessungen an einer Pb/PbO_2-Elektrode in n. NaOH zeigen, daß nach einander die Rkk. $PbO_2 + Pb \rightarrow 2PbO$, $PbO + PbO_2 \rightarrow Pb_2O_3$, $PbO + Pb_2O_3 \rightarrow Pb_3O_4$ verlaufen. GLASSTONE (1470).

Zu S. 206, Z. 9 v. u. (Darst. 15.) — Auch in Ggw. von n. NaOH vereinigen sich PbO und PbO_2. Zwischenstufe ist wahrscheinlich Pb_2O_3. GLASSTONE (1468). Den Uebergang des Gemenges von PbO und PbO_2 bei Ggw. von n. NaOH in Pb_3O_4 zeigt auch der Verlauf der Potentiale. GLASSTONE (1471).

b[2]) *Darstellung im Großen.* — α) *Kristallmennige.* — Zu S. 207, Z. 12 v. u. — Erhitzen im sich drehenden Druckgefäß mit Luft, O und Wasserdampf unter dem Schmp. des Pb und der Oxyde. J. A. THIBAULT (*Holl. P.* 6770, 30. 12. 1919).

c) *Eigenschaften.* — Zu S. 208, Z. 8 im letzten Absatz. — Verfärbung des Pulvers (natürlich) bei —190°: M. Bamberger u. R. Grengg (*C.-B. Miner.* 1921, 65).

Zu S. 208, Z. 15 im letzten Absatz. — Die D. von Mennige und Orangemennige wechselt mit der Art der Darst. G. Hauser (*Farbenztg.* 26, (1921) 2914). — Druck schweißt feuchtes so weit zusammen, daß wenigstens die Oberfläche und die Ränder glasig durchsichtig als deutliches Zeichen beginnender Verflüssigung werden. W. Spring (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 535). — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.478$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.114$ (2882 g/l, 18°, Feldstärke rd. 10000). St. Meyer (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245).

Zu S. 208, Z. 17 v. u. — Potential bei 17° Pb/Pb_3O_4 in n. NaOH —0.610 Volt (ber. —0.617), der Elektrode $Pt/Pb_3O_4 + PbO_2$ 0.325 Volt (H_2 in n. $H^{\cdot} = 0$), sodaß Pb_3O_4 in alkal. Lsg. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen gibt, mit der Konz. 2.2×10^{-17} ($PbO = 2.2 \times 10^{-15}$). Glasstone (1458, 1457).

Zu S. 208, Z. 9 v. u. — Zerfällt bei 510° bis 640° in PbO und O. Schubert (*Dissert., Dresden* 1910, 31) bei W. Stahl (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 781).

Zu S. 208, Z. 2 v. u. — Der Dissoziationsdruck des O wird gleich dem Teildruck des O in der Luft bei ber. 573 (570)°. Glasstone (1460).

Zu S. 209, Z. 3 v. o. — Dissoziationsdruck bei 858° abs. 300 mm, bei 905° abs. 700 mm. Verhältnis zu dem von $NH_4Cl,3NH_3$ bei diesen Tempp. 3.4. A. Bouzat (*Compt. rend.* 136, (1903) 1396).

Zu S. 209, Z. 11 v. o. — Dissoziationsdruck bei 17° ber. 3.3×10^{-19} Atm. Glasstone (1459).

Zu S. 209, Z. 12 v. o. — Verdampft bei gewöhnlicher Temp. lebhafter als PbO [S. 848]. Zenghelis (221).

Zu S. 209, Z. 14 v. o. — $Pb_3O_4 + H_2 = 3PbO + H_2O$ hat bei 17° die freie Energie 1.928×96540 Joule. Glasstone (1459).

Auf S. 209, Z. 15 (16) v. o. lies: — Wright u. Luff (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 530).

Zu S. 209, Z. 21 v. o. — Auf der B. einer Lsg. an der Oberfläche der staubförmigen Teilchen scheint das glasartige Aussehen zu beruhen, daß zusammengepreßte feuchte Mennige annimmt. W. Spring (*Ann. soc. géol. Belg.* 15, 156; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 532).

Zu S. 209, Z. 24 v. o. — Konz. der Pb-Ionen in n. NaOH bei Zimmertemp. 2.2×10^{-17}. Daraus ergibt sich das Potential $Pb/Pb_3O_4 = -0.617$ Volt (gef. —0.610). Löslichkeit bei 17° unter der Annahme vollständiger Dissoziation 1.1×10^{-17} g-Mol./l. Also Löslichkeitsprod. $[Pb^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [PbO_4''''] = 5.32 \times 10^{-51}$. Glasstone (1458).

Zu S. 209, Z. 26 v. o. — NO reagiert bei Zimmertemp. nicht; wird bei 200° fast völlig aufgenommen unter B. von $Pb(NO_2)_2$. E. Müller u. H. Barck (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 314).

Zu S. 209, Z. 12 v. u. — Einw. von k. verd. H_2SO_4 s. unter $Pb_5S_3O_{14}$ [S. 873]. — Fl wirkt in der Kälte nicht, bildet in gelinder Wärme $PbFl_2$. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 261).

Zu S. 210, hinter Z. 2 v. o. — Erhitzen mit CO im geschlossenen Rohr auf 200° bildet $PbCO_3$ aus zunächst entstandenem PbO. CO_2 wirkt nicht. Wright u. Luff (542).

d) *Zusammensetzung.* — Zu S. 210, unter der Tabelle:

	Berechnet	Grube. Gefunden						
Pb^{II}	60.44	60.46	60.29	60.39	60.25	60.30	60.22	60.29
Pb^{IV}	30.22	30.39	30.48	30.10	30.28	30.32	30.30	30.28

Die Proben wurden nach (12, a) in der angegebenen Reihenfolge erhalten aus 12.5, 11.2, 9.5, 8.5, 7.4, 7.2, 6.9 n. KOH-Lsg. Grube.

Zu S. 211, Z. 13 v. o. — Schön gefärbte Mennige des Handels (mit einer Spur organischen Staubes) gab 98.67 (98.35)% PbO, 1.42 (1.43) O (ber. für Pb_3O_4 98.59, 1.41). Wright u. Luff (530).

D. **$Pb_5O_7,3H_2O$.** — Zu S. 211, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — 4. Konnte aus K_2PbO_2-K_2PbO_3-Gemengen in KOH-Lsg. nicht erhalten werden. GRUBE.

E. **Pb_2O_3.** *Bleisesquioxyd.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 211, Z. 2 im letzten Absatz. — Als $PbO.PbO_2$ schon von DEBRAY (514) betrachtet.

Zu S. 211, Z. 6 v. u. (Darst. 1). — Freie Energie der B. aus PbO_2 und PbO 0.068 × 96540 Joule. GLASSTONE.

Zu S. 211, Z. 5 v. u. — 1ª. Aus gefälltem $PbCO_3$ oder daraus bei 350° in der Leere erhaltenem PbO im O- oder Luftstrom bei 350° in 8 Stdn. Nur 80% werden übergeführt. Bei längerer Dauer entsteht sehr langsam Pb_3O_4. Das bei 440° dargestellte PbO oxydiert sich langsamer und liefert umso weniger Pb_2O_3, je länger es erhitzt worden war. Das krist. PbO gibt nur Pb_3O_4. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **86**, (1878) 515). — Die nassen Verff. liefern nicht a), sondern b), außer nach dem Reinigen durch Lösen in NaOH und teilweises Fällen mit Säure, im Gemenge mit Bleihydroxyd und zuweilen PbO_2. GLASSTONE (1461).

Zu S. 212, Z. 6 v. o. — So entstehen feste Lsgg. von PbO und PbO_2 von der Formel PbO_x, worin $x = 1.41$ bis 1.71, W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 71), aus wechselnden Mengen NaClO und Natriumplumbit, so lange PbO_2 nicht im Ueberschuß ist, Gemische oder feste Lsgg. von $Pb_2O_3,3H_2O$ und $PbO,{}^1/_2H_2O$. GLASSTONE (1461).

Zu S. 212, Z. 8 v. o. — Auch NaBrO liefert kaum die reine Verb. Es gibt, selbst bei 20fachem Ueberschuß, in alkal. PbO-Lsg. zunächst langsam einen gelben Nd., der überschüssiges PbO enthält. Beim Stehen, wobei die Menge des Nd. größer und die Farbe dunkler wird, nimmt die Menge PbO_2 zu, sodaß z. B. PbO : PbO_2 von 1 : ½ schließlich 1 : 1.2. Der Endwert hängt von der Verd. der Mischung, der Alkalimenge und dem Ueberschuß an NaBrO ab. Ist dieser groß, so nähert sich die Zus. schließlich PbO_2. GLASSTONE (1462).

Zu S. 212, Z. 11 v. u. im 1. Absatz. — Grünlich braunes Pulver. Geht bei 350° sehr langsam, bei 440° schnell in Pb_3O_4 über. DEBRAY (515).

Zu S. 212, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — NO wird bei 200° fast vollständig zers. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 309).

b) *Wasserhaltig.* $Pb_2O_3,3H_2O$. *Plumbohexaoxyplumbat.* $Pb[Pb(OH)_6]$. — Zu S. 212, Z. 2 im letzten Absatz. — Ebenfalls so von GLASSTONE (1467) betrachtet. — Ueber die nassen Verff. s. a. unter a).

Zu S. 212, Z. 4 im letzten Absatz. — Man mischt die Lsgg. gleicher Mol. K_2PbO_2 und K_2PbO_3 (durch allmähliches Eintragen von PbO und PbO_2 in schm. KOH, Verd. mit etwas W. und Filtrieren durch Asbest erhalten), gießt die Lsg. vom Nd. ab, läßt letzteren mit mäßig verd. KOH einige Zeit stehen, gießt ab, wäscht durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit h. W. und trocknet über H_2SO_4 bis zum gleich bleibenden Gew. Bei anderem Verhältnis der Bestandteile entsteht die Verb. auch, aber in kleinerer Ausbeute und mit der Gefahr der Ausscheidung von PbO_2, aq. beim Waschen. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert., Breslau* 1878, 24).

Zu S. 212, Z. 8 v. u. — Aus Gemengen von 2 Mol. K_2PbO_2 mit 1 Mol. K_2PbO_3 in 4.9 n. bis 2.3 n. KOH. [S. a. unter K_2PbO_3.] Weitere Behandlung wie bei Pb_3O_4. GRUBE.

Zu S. 212, Z. 7 v. u. — Die Darstt. beruhen darauf, daß die Gleichgewichtskonstante [s. unten] überschritten wird. GLASSTONE (1464). Aus der Lsg. von Natriumplumbat in 10%ig. NaOH fällt durch die Lsg. von PbO in 15%ig. NaOH nach einigen Minuten ein gelber Nd., der beim Stehen an Menge zunimmt und orange wird. Seine Zus. hängt von der Konz. der Lsgg. und der Zeit des Stehens ab. Sie nähert sich der von b) bei kleinem Ueberschuß von Plumbat und viel Alkali, entspricht aber in den meisten Fällen einer Mischung (oder festen Lsgg.) von b) und PbO. Zuweilen setzt sich der Nd. (auch bei den andern Verff.) an den Gefäßwänden als glänzende irisierende dünne Haut ab. — Ziemlich rein durch wiederholtes Lösen in Alkalihydroxyd und teilweises Fällen durch Säure. Man verd. 250 ccm der gesättigten Lsg. von PbO in 12%ig. NaOH auf 500 ccm, läßt mit 500 ccm gesättigtem Br-W. über Nacht

stehen, wäscht durch Digerieren mit etwas Essigsäure enthaltendem W. überschüssiges NaBrO und NaOH fort, rührt eine Paste aus dem Nd. und W. in die 50° w. Lsg. von 60 g NaOH in 300 ccm W. ein, setzt zu dem h. Filtrat 40 g Essigsäure, die mit 150 ccm W. verd. sind, langsam unter ständigem Rühren zu, wäscht den gelblich braunen gallertartigen Nd. durch Dekantieren, filtriert an der Pumpe, wiederholt, wenn der Nd. noch überschüssiges PbO enthält, das Lösen in Alkalihydroxyd und Fällen mit Säure und trocknet im Exsikkator. GLASSTONE (1463). Freie Energie der Rk. $PbO_2 + PbO \rightarrow Pb_2O_3 = 0.068 \times 96540$ Joule. GLASSTONE (1468).

Zu S. 213, Z. 1 v. o. — Bei 200° wasserfrei unter Zerfall in PbO und PbO_2. GLASSTONE (1468).

Zu S. 213, Z. 3 v. o. — Daraus, daß beim Kochen mit keinem zu großen Ueberschuß von NaOH Plumbit in Lsg. geht (viel weniger als aus Bleihydroxyd, außerordentlich langsam bei gewöhnlicher Temp.) und PbO_2 fällt, folgt, daß sich beim Lösen auch Plumbat bildet, und daß $[HPbO_2'][PbO_3'']/[OH']_3$ eine Konstante ist. Es ist in g-Mol./l:

NaOH	Plumbit $\times 10^3$	Plumbat $\times 10^3$	$\frac{[HPbO_2'][PbO_3'']}{[OH']^3} \times 10^6$
2.63	21.5	2.65	3.12
2.41	20.0	1.20	1.72
1.79	1.60	11.50	3.20
1.26	12.12	0.35	2.08
1.20	8.75	0.412	2.09

Normales Plumbat-Plumbit-Potential bei 17° 0.302 Volt. EMK. der Zelle $Pt/Pb_2O_3,3H_2O + PbO_2,n.NaOH,H_2$(1 Atm.)/Pt 1.112 Volt bei 17°. GLASSTONE (1463, 1464, 1467).

Zu S. 213, Ende des 1. Absatzes. — PbO in alkal. Lsg. führt in 6 Wochen in Pb_3O_4 über. Freie Energie der Rk. $Pb_2O_3 + PbO \rightarrow Pb_3O_4 = 0.160 \times 96540$ Joule. GLASSTONE (1467).

Zu S. 213, unter der Tabelle:

	Berechnet			GRUBE. Gefunden			
Pb^{II}	40.12	39.98	39.79	39.88	40.01	40.27	40.96
Pb^{IV}	40.12	40.57	40.35	39.97	40.23	40.33	39.62

Die einzelnen Proben in der angegebenen Reihenfolge aus Lsgg. mit 4.9, 4.2, 3.7, 3.1, 2.5, 2.3 n. KOH. GRUBE. — Gef. PbO : PbO_2 = 1 : 1, Gew.-Verlust beim Erhitzen 14.5 % (ber. 13.56). GLASSTONE (1464).

IV. PbO_2. Blei(4)-oxyd. Bleiperoxyd. a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 215, Z. 13 v. o. — 13ª. Versetzen der wss. Aufschwemmung von (a) Pb_3O_4, (b) $Pb_2O_3,3H_2O$ mit verd. HNO_3. G. GRUBE (*Elektrochem.* 28, (1922) 285).

Zu S. 215, Z. 29 v. o. (Z. 2 von Darst. 16.). — Elektrolyse der alkal., neutralen oder sauren Lsgg. ergibt Prodd. von demselben elektromotorischen Verhalten. Sie enthalten Spuren eines unbeständigen höheren Oxyds (PbO_3?). S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 1469). Durch Elektrolyse schwach saurer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bis 1 cm dicke Platten. W. PALMAER (*Medd. Nobelinst.* 5, (1919) Nr. 31). Aus saurer $Pb(ClO_4)_2$-Lsg. H. BARDT (*Engl. P.* 194340, 10. 10. 1921). [Der Elektrolyt wird gewöhnlich (vgl. S. 46, 123) zum Niederschlagen von Pb benutzt.] Prodd. der Elektrolyse alkal. Lsgg. unter PbO_2,H_2O und $PbO_2,2H_2O$ [S. 860, 861].

Zu S. 216, letzte Zeile. — Man fügt zu der Lsg. von 100 g Bleiacetat in 500 ccm k. W. die von der Verreibung von 110 g Chlorkalk mit 1 l W. abgegossene Fl. Das zuerst fallende gelbe PbO wird in einigen Stunden völlig zu schwarzbraunem PbO_2 oxydiert. J. STRACHAN (*Chem. N.* 98, (1908) 103).

Zu S. 217, Z. 4 v. o. — Der durch Chlorkalklsg. aus sd. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. gefällte Nd. wird mit h. verd. HNO_3, dann mit W. gewaschen und getrocknet. GLASSTONE (1469).

Zu S. 217, Z. 14 v. o. (Ende von Darst. 28.). — Aus Bleioxychlorid und Chlorkalk. Man mahlt ein feuchtes Gemenge von 200 T. PbO und 100 NaCl zusammen, bis sich weißes Bleioxychlorid gebildet hat, kocht mit klarer Chlorkalklsg. bis zur Bräunung und wäscht. C. Fahlberg (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 154).

Zu S. 217, Ende des 1. Absatzes. — 34. Aus $PbCrO_4$ durch schm. KOH. Lachaud u. C. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 231).

b) *Eigenschaften.* b[1]) *Konstitution.* — Zu S. 217, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Ist PbO = O. J. F. Heyes (*Phil. Mag.* [5] **25**, (1888) 221).

b[2]) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 217, letzte Zeile. — In Leadhills (Schottland) auch in schwarzen warzenförmigen MM., D. 8.54. E. Kinch (*Miner. Mag.* **7**, (1887) 63).

Zu S. 218, Z. 8 v. o. — Nach (a) unter (13a) schwarz, metallglänzend: nach (b) mehr braun, flockig. Grube (286).

Zu S. 218, Z. 23 v. o. — Nach der D. 8.56 bis 8.9 Aeq.-Vol. 27 bis 28. P. Niggli (*Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 41). — Druck schweißt feuchtes unvollkommener zusammen als Pb_3O_4 [S. 855]. Spring.

Zu S. 218, Z. 17 v. u. — Verdampft bei gewöhnlicher Temp. lebhafter als Pb_3O_4 und besonders PbO [S. 848, 855]. Zenghelis (221).

Zu S. 218, Z. 15 v. u. — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = +3.02$ (+ 1.05). Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = +0.245$ (+ 0.079) bei 18° (19°), 2948 (3175) g/l, Feldstärke rd. 10000. St. Meyer.

Zu S. 219, Z. 6 v. o. — Potential gegen Pt in H_2SO_4 (HgCl-Elektrode) 1.302 Volt, gleichgültig, wie PbO_2 dargestellt wurde, D. A. MacInnes, L. Adler u. D. B. Joubert (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **37**, (1920) 641); Pt-Elektrode mit Pt-Schwarz und PbO_2 überzogen, in einer Paste von $PbSO_4$ und PbO_2 in H_2SO_4, gegen HgCl: 1.479 bei 7.45 n.-H_2SO_4, 1.434 bei 4.82 n. A. Ch. Cumming (*Trans. Faraday Soc.* **2**, (1907) 209). Potentialdifferenz gegen H_2SO_4 —1.3 Volt, $ZnSO_4$ —0.97, $CuSO_4$ —0.89. J. Miesler (*Monatsh.* **8**, (1887) 626). — Potential bei 25° in mol. KCN + 0.160 Volt, in 0.1 mol. + 0.110 bis 0.118, in 0.01 mol. — 0.062 bis + 0.070, in 0.001 mol. —0.006. A. von Oettingen (*J. South Africa, Jan. u. Febr.* **1899**); bei S. B. Christy (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 369, 368).

Zu S. 219, Ende von Abschnitt b[2]). — Potential $Pb^{····}/Pb^{··}$ in HNO_3 gegen die H-Elektrode bei 25° von elektrol. dargestelltem 1.82 Volt, Cumming (199), von chem. dargestelltem 1.75 Volt (wahrscheinlich noch zu hoch). auf Pt in n. NaOH (gleichgültig, nach welchem Verf. elektrol. abgeschieden) 0.268 Volt. Das des frisch abgeschiedenen ist viel höher (0.69 bis 0.49 Volt). Es fällt zunächst schnell, dann langsamer mit einem deutlichen Knick in der Geschwindigkeit bei 0.40 Volt, zuletzt sehr langsam in Wochen auf den n. Wert. Glasstone (1478, 1471). — EMK. der Zelle Pt/PbO + PbO_2, n. NaOH, H_2(1 Atm.)/Pt bei 17° 1.078 Volt (ber. 1.109). Glasstone (1480).

b[3]) *Chemisches Verhalten.* α) *Licht und Wärme.* — Auf S. 219, Z. 6 im vorletzten Absatz lies: — „Carnelley" statt „Carnelly".

Zu S. 219, Z. 9 im vorletzten Absatz. — Zerfällt bei 290° bis 390° in Pb_2O_3 und O; bei 410° bis 450° entsteht Pb_3O_4, das bei 510° bis 640° in PbO und O dissoziiert. Schubert (*Dissert., Dresden* **1910**, 31) bei W. Stahl (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 781).

Zu S. 219, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — Schon vor dem Schm. entweicht der wirksame O bis auf eine sehr geringe Menge. V. A. Kroll (*Z. anorg. Chem.* **78**, (1912) 100). Dissoziationsdruck des O bei 394° 0.21 Atm.; etwa 100 mal so groß bei Ggw. einer kleinen Menge PbO in fester Lsg. Glasstone (1480).

β) *Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Verbindungen.* — Zu S. 219, letzte Zeile. — Die Einw. beginnt bei etwa 140° und führt bei 200° bis 240° zur Abgabe fast des gesamten wirksamen O (gef. 5.27 %, ber. 6.11). C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 532). [Entstehender H reduziert schon bei Zimmertemp.] Die freie Energie ist bei 17° für $3PbO_2 + 2H_2 = Pb_3O_4 + 2H_2O = 1.135 \times 96540 \times 4$ Joule, für $PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O = 1.078 + 96540 \times 2$, für $2PbO_2 + H_2 = Pb_2O_3 + H_2O$ $1.112 \times 96540 \times 2$ Joule (aus den EMKK. der Zellen Pt/PbO + PbO_2, n. NaOH,H_2(1 Atm.)/Pt; Pt/Pb_3O_4 + PbO_2 ....; Pt/Pb_2O_3,$3H_2O$ + PbO_2 ...). GLASSTONE (1459).

Zu S. 220, Z. 19 v. o. — W. erhöht die Zusammenschweißbarkeit der einzelnen Teilchen durch Druck, vielleicht infolge der B. einer Lsg. an der Oberfläche der Staubteilchen. W. SPRING (*Ann. soc. géol. Belg.* **15**, 156; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 532). — Fast unl. in Alkalihydroxyd. Löslichkeitsprod. in n.NaOH bei 25° 3.25×10^{-66}. GLASSTONE (1463, 1478).

Zu S. 220, Z. 7 v. u. — NO wird schon bei Zimmertemp. vollständig absorbiert unter B. von $Pb(NO_2)_2$. Bei 200° nehmen 4.5 g PbO_2 158 ccm NO auf. Ueber 200° entsteht NO_2. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 314).

Auf S. 221, Z. 7 v. o. lies: — „1478" statt „1476".

Auf S. 221, Z. 9 v. o. lies: „GRÄNACHER" statt „GREINACHER".

Zu S. 221, Z. 15 v. o. — Löslichkeit in HNO_3 bei 25° nach A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* **2**, (1907) 202):

Normalität der HNO_3	5.30	7.50	7.50	9.20	9.20	11.5	11.5
mg-Mol. Pb/l	0.104	0.419	0.412	0.836	0.767	1.51	1.57

Zu S. 221, Z. 2 v. u. im ersten Absatz. — Schwaches Erwärmen mit verd. HNO_3 löst bis 0.2 n. oberer Grenze das nach (a) unter (13[a]) erhaltene nicht, während w. 0.03 n. HNO_3 das nach (b) entstandene angreift. GRUBE (286).

γ) *Schwefel, Schwefel- und Selenverbindungen.* — Zu S. 221, Z. 10 im letzten Absatz. — Der Angriff erfolgt nur auf unreines (etwa 88 %ig. gewöhnliches) PbO_2, auf dieses noch in Verd. mit 16 T. Luft. Reinstes PbO_2 (98.6 %ig) wird von H_2S im Gemisch mit 5 T. Luft auch in der Wärme (bei verschiedenen Drucken) nicht angegriffen, sondern nur gerötet. Es bildet sich wohl eine Adsorptionsverb. M. V. NARASIMHASWAMY u. V. SIMHACHELAM (*Proc. Sci. Assoc. Maharadjah's Coll.* **1922**, 17; *C.-B.* **1923**, I, 1413).

Zu S. 222, Z. 5 v. o. — Vgl. a. J. MEYER (*Ber.* **34**, (1901) 3606).

Zu S. 222, Z. 16 v. o. — 40 %ige H_2SO_4 wirkt nicht. Benetzt man damit und setzt $H_2S_2O_8$-haltige zu, so entsteht sofort O und $PbSO_4$. M. TRAUBE (*Ber.* **22**, (1889) 1524).

δ) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Gleich hier hinter füge auf S. 222 ein: — Fl bildet in der Kälte ein weißes Pulver von $PbFl_2$ oder Oxyfluorid. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 261).

Auf S. 223, Z. 5 v. u. im 1. Absatz lies: — „264" statt „262".

ε) *Phosphor und seine Verbindungen.* — Zu S. 223, Ende des zweiten Absatzes. — $PSFl_3$ wird vollständig aufgenommen. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 766).

ζ) *Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — Zu S. 223, Z. 6 im 3. Absatz, — Beim Erhitzen von 1.2 g mit 10 ccm CO im geschlossenen Rohr auf 100° (4 Stdn.) bilden sich 2 ccm CO_2, kein $PbCO_3$. CO_2 reagiert nicht. WRIGHT u. LUFF (542).

Zu S. 223, Z. 9 im vorletzten Absatz. — KCN + HCN in äq. Mengen löst ebenso schwer wie H_2SO_4. S. TANATAR (*Ber.* **42**, (1909) 1517). — Die

Dämpfe primärer Alkohole reduzieren von 180° ab sehr leicht zu PbO unter B. von CO_2, Aldehyd und Säure. Ueber 260° wird PbO wirksam [S. 849]. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 323).

Zu S. 223, Z. 17 im vorletzten Absatz. — Formaldehyd wird nur bis zur Ameisensäure, nicht bis CO_2 oxydiert (wie durch MnO_2, zum Unterschied von den wahren Peroxyden). H. GEISOW (*Ber.* **37**, (1904) 517).

Zu S. 223, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — S. a. S. 165. — Anilinchlorhydrat (2 g in 10 ccm W.) wird beim Kochen in Ggw. von konz. HCl (5 ccm) purpurn. W. V. MORGAN (*J. Ind. Eng. Chem.* **11**, (1919) 1055).

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Zu S. 224, Z. 6 v. o. — Bei Anw. von H_2SO_4 statt HNO_3 wird die Färbung kräftiger, E. I. DYRMONT (*J. russ. phys. Ges.* **48**, (1917) 1807; *C.-B.* **1923**, I, 1483), durch längeres Kochen noch mehr, während sie in diesem Falle bei HNO_3 verschwindet. N. A. WALJASCHKO (*J. russ. phys. Ges.* **48**, (1917) 1815; *C.-B.* **1923**, I, 1484).

Zu S. 224, Z. 12 v. u. im 1. Absatz. — Das System Pb-PbO_2 ist sehr unbeständig. [S. a. S. 854.] GLASSTONE (1479).

Zu S. 224, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Freie Energie der Rk. $PbO_2 + PbO \rightarrow Pb_2O_3 = 0.068 \times 96540$ Joule; von $PbO_2 + 2PbO \rightarrow Pb_3O_4 = 0.228 \times 96540$ Joule. GLASSTONE (1468).

Zu S. 224, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — Aus eisenhaltigen Lsgg. wird in der Kälte das Fe abgeschieden [s. a. bei den Fe^{III}-Salzen in IV, 3], C. FAHLBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 155); C. SEMPER u. C. FAHLBERG (*Engl. P.* 5579, 20. 12. 1881).

c) *Zusammensetzung.* — Zu S. 224, Z. 2 v. u. — Schwarze sammetglänzende kristallinische Kugeln und Warzen, D. 8.54, Härte 5, von Leadhills mit 92.45 bis 92.90 % PbO. 6.11 bis 7.19 wirks. Sauerstoff. E. KINCH (*Miner. Mag.* 7, (1886/7) 63; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 307). Plattnerit aus dem Coeur d'Alêne-Bezirk, Idaho, D. 9.411, mit 83.69 % Pb, 96.63 PbO_2, 1.12 Fe_2O_3, 1.62 SiO_2, Summe 99.37. H. A. WHEELER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 79). Rötlichbraune, auf frischem Bruch eisenschwarze, diamantglänzende kryptokristallinische Knoten, D. 8.56, Härte 5.5, aus dem You Like-Gang bei Mullan, Idaho, mit 83.20 % Pb, (1.20 Fe + Al, 0.14 Cu, Spur Ag, 0.82 Unl.), 12.93 O, Summe 98.29. YEATES bei W. S. YEATES u. E. F. AYRES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, (1892) 407). — Aus Mennige des Handels [Zus. S. 855] durch zweitägiges Digerieren mit verd. HNO_3, Waschen und Trocknen bei 130° (bis 240° keine Abnahme des Gew.) erhaltenes gab 6.08 und 6.14 % wirksamen O (ber. für $Pb_{11}O_{21} = Pb_3O_4,19PbO_2$ oder $PbO,10PbO_2$ 6.12). WRIGHT u. LUFF (531). — Gef. nach (16) etwa 0.07 % H_2O. PALMAER.

B. *Wasserhaltig.* a) *Verschiedenes.* — Zu S. 225, Z. 3 im zweiten Absatz. — Das H_2O wird (bei der Abscheidung aus alkal. Tartratlsg.) wahrscheinlich nur adsorbiert, ohne daß ein Hydrat entsteht. GLASSTONE (1469).

d) *Mit 1 Mol. H_2O.* α) $PbO(OH)_2$ *oder* H_2PbO_3. *Metableisäure.* — Zu S. 226, Z. 2 im 2. Absatz. — Das Bestehen erscheint zweifelhaft. Im elektrolyt. Prod. liegt wahrscheinlich nur PbO_2 vor, das etwa 3 % H_2O adsorbiert hat. GLASSTONE (1474).

Zu S. 226, Z. 5 im 2. Absatz. — An der Anode entsteht wahrscheinlich auch basisches Salz, immer, wenn die Stromdichte nicht sehr niedrig ist und nicht von Zeit zu Zeit gerührt wird. Zus. verschieden [s. unten]. GLASSTONE (1474).

Zu S. 226, Z. 10 im 2. Absatz. — 3. Elektrolyse von $3PbO,H_2O$ in 8 n. bis 12 n. KOH bei 50° an Pt-Anode. Zus. nicht angegeben. [S. a. S. 518, 519.] G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* **28**, (1922) 280). — 4. Bildet sich auch an einer Pb- oder PbO_2-Anode bei Polarisation in n. NaOH und bei der Entladung dieser Elektroden. [Siehe S. 831 u. 832.] GLASSTONE (2094, 2097).

Zu S. 226, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Nach (3) metallglänzend, blättrig, dicht, namentlich bei weniger als 2 Amp./qdm. GRUBE (280).

Zu S. 226, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Verhält sich beim Laden und Entladen in n. NaOH wie PbO_2 [S. 832]. GLASSTONE (2097). — Potential Pb/H_2PbO_3 in H_2SO_4 gegen Zn 0.96 Volt (gegen 2.41 Volt für chem. dargestelltes PbO_2). STREINTZ u. NEUMANN (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 97). Wegen der Unbeständigkeit wurde wohl ein Pb^{II}-Pb^{IV}-Potential gemessen. Das Potential der die Verb. und PbO in n. NaOH enthaltenden

Elektrode entspricht dem des elektrol. gefällten PbO_2 [s. a. Abschnitt V., S. 863] und sinkt von 0.6 schnell auf 0.4, dann langsam auf den beständigen Wert 0.268 Volt. GLASSTONE (1473).

Zu S. 226, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Gef. nach (1) in 3 im Exsikkator getrockneten Prodd. 11.7, 10.8, 10.0 % Glühverlust (ber. 13.22). GLASSTONE (1474).

e) *Mit 2 Mol. H_2O.* $Pb(OH)_4$. *Orthobleisäure.* — Zu S. 226. Ende von Abschnitt e). — Bei der anodischen Behandlung von Pb in Alkalihydroxyd [s. a. S. 135 u. 831] bilden sich unmittelbar oder über $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen hinweg $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, aus denen die starke Lauge PbO_3'', also Alkaliplumbat, erzeugt. Ist die Lauge im ganzen oder in der Nähe der Anode verd., so wird dieses hydrolysiert zu NaOH und $Pb(OH)_4$ oder $PbO_2 + H_2O$. GRUBE (276). — Diese Formel hat vielleicht das nach (1) unter d, α) dargestellte Prod. SCHREBER (*Wied. Ann.* **36**, (1889) 662).

g) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 226, Z. 2 im Abschnitt g). — Auch *Hexahydroxoplumbesäure* genannt.

Zu S. 226, Ende von Abschnitt g). — Lsgg. von K_2PbO_3 in starker KOH enthalten Ionen dieser Säure oder der Metableisäure $[PbO_3]''$. $NaPbO_3,3H_2O$ ist ein Metaplumbat, kein Salz dieser Säure. GRUBE (286). [Vgl. a. S. 521, 566.]

h) *Kolloides Bleiperoxyd.* — Auf S. 226, Z. 3 bis 6 im letzten Absatz lies: — 2. Aus verd. Lsgg. (40 ccm mit 0.2 Mol. basischem PbO in 1 l) der basischen Acetate, Formiate und Nitrate durch H_2O_2 (7.5 ccm mit 1.12 Mol./l) in Lsg. Mit Alkaliacetat oder -nitrat versetzte basische Bleiacetatlsgg. und schwach konz. der basischen Formiate und Nitrate lassen PbO_2 (im Gemenge mit PbO) fallen. Beim weitern Verlauf der Rk. wirkt PbO_2 auf H_2O_2. Die Ausbeute an PbO_2 ist am größten bei äquimol. Mengen H_2O_2 und basischem PbO, z. B. 5.42 % der ber. aus $^1/_2$-basischem Bleiacetat, 16.12 % aus 2-basischem. Sie nimmt mit wachsender Temp., besonders zwischen 50° und 70°, ab; mit wachsender Verd. bis zu einem Maximum (21.49 % bei 800 ccm Verd. des 2-basischen, 16.71 % bei 1600 Verd. des 1-basischen Acetats) ab, das bei vollständiger elektrol. Dissoziation, also für die verschieden basischen Salze bei derselben mol. Verd. erreicht wird. Die kolloide Fl., in der wahrscheinlich PbO_2 in Verb. mit PbO durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Lsg. gehalten wird, verhält sich wie eine kolloide Aufschwemmung. Sie läßt in 14 Monaten kein PbO_2 fallen und verändert sich bei sehr langem Kochen nicht. Der braungelbe Abdampfrückstand ist vollständig l. in W. [Nun folgen die Zeilen 8 bis 2 v. u. auf S. 226.] V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] **15/16**, (1914) 402).

Zu S. 227, Z. 3 v. o. — 4. Aus Na_2PbO_3 und w. W. tief braune kolloide Lsg. G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 277). [S. a. GRUBE sowie ZOCHER auf S. 566.]

Auf S. 227, Z. 6 v. u. im ersten Absatz füge zu: — M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* **1916**, 39).

Zu S. 227, Ende des 1. Absatzes. — Emulsionen mit Paraffinöl oder Petroleum haben den Typus W.-in-Oel. SH. SW. BHATNAGAR (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1760; *C.-B.* **1922**, I, 1351).

C. *Der Bleiakkumulator oder Bleisammler.* b) *Die Elektroden.* b²) *Gepastete Platten.* — Zu S. 231, Z. 4 im 2. Absatz. — Dem positiven Bleiträger werden Zn, W, Hg, K, Sn beigemengt, dem negativen Zn, K, Sn, Sb, W, Hg. O. u. A. NEUMANN (*Engl. P.* 191358, 15. 2. 1922 [II]). [Teilweise früher angewendet. P.] S. a. S. 563. Träger sind verflochtene oder verdrillte Pb-Drähte. E. HASLINGER (*D. R.-P.* 377127, 24. 11. 1921).

Zu S. 231, Z. 15 v. u. — Paste aus zerkleinertem Pb-Schwamm und H_2SO_4. C. C. CARPENTER für U. S. LIGHT & HEAT CORP. (*Am. P.* 1416787, 19. 4. 1920).

Zu S. 231, Z. 11 v. u. — Manche Zusätze bezwecken nur die Erhöhung der Porosität. Benutzt worden sind Stoffe, die später herausgel. werden und unl. inerte [s. a. S. 235]. PETERS. Ein Gemenge von amorphem PbO (durch Sublimation erhalten) mit kristallinischem (von dem dasselbe Vol.

$4^1/_2$ mal schwerer ist) wird mit W. angemacht. U. S. LIGHT AND HEAT CORP. (*D. R.-P.* 334190, 10. 11. 1916). Zur positiven Paste wird Tl_2SO_4, zur negativen $HgSO_4$ gesetzt. NEUMANN (II). Man mengt PbO mit Li_2O, O. u. A. NEUMANN (*Engl. P.* 184762, 23. 11. 1921) [1]); mit fein verteilter körniger Cellulose, W. H. WOOD (*Am. P.* 1432937, 22. 1. 1920), mit etwas Holzmehl. TH. A. WILLARD für WILLARD STORAGE BATTERY Co. (*Am. P.* 1432508, 2. 6. 1917). Der wirksamen M. werden tierische Haare (Schafwolle) beigemischt, die von den Schuppen befreit sind. H. E. SMITH (*D. R.-P.* 376023, 31. 3. 1921). Man mischt gleiche Teile PbO und $PbSO_4$ sowie 20% verkokte Kartoffeln, rührt mit H_2SO_4 an, formt, trocknet, umgibt mit Papier und erhitzt in Ruß allmählich auf 535° bis 550°. L. DE M. CATTLEY (*Engl. P.* 171921, 10. 1. 1921; *D. R.-P.* 372772, 1. 1. 1922).

Zu S. 231, Z. 10 v. u. — Zur Herst. der Paste mit W. und verd. H_2SO_4 dient mit Pb und PbO gemischtes Pb_2O (erhalten durch Zerreiben von Pb in Drehtrommeln und Aussetzen der Luft). G. SHIMADZU (*Engl. P.* 198647, 28. 2. 1923; *Prior.* 1. 6. 1922).

Zu S. 232, Z. 2v. u. — Die positive Polelektrode enthält Pb-O-S-Verbb. mit Ta, Nb, Wolfram. W. MORRISON (*D. R.-P.* 295276, 2. 4. 1912).

Zu S. 233, Z. 3 v. o. — Man spritzt auf die negative Polelektrode eine poröse Metallschicht. METALLATOM G. m. b. H. (*D. R.-P.* 322250, 31. 1. 1918). — Die Träger bestehen aus Holzstreifen. H. LEITNER u. W. H. EXLEY (*D. R.-P.* 337948, 18. 12. 1919; *C.* 1921, IV, 409).

Auf S. 233 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

b[a]) *Elektrolyt.* — Ueber den beim Formieren s. S. 229 bis 231. — Beim Formieren wird die H_2SO_4, wenn sie nach Laden und Entladen die D. 1.2 hat, ersetzt durch eine Mischung aus 1 T. Wasserglas, 3 T. W. und 5 T. H_2SO_4, D. 1.4. Es entsteht eine Gallerte mit H_2SO_4 von D. 1.2. H. M. WILLIAMS für ELEKTROL. MFG. Co. (*Am. P.* 1417007, 19. 8. 1920). Man formiert in $H_2SO_4 + KHSO_4 + (UO_2)(NO_3)_2$, NEUMANN (II); in $H_2SO_4 + Li_2SO_4$, das auch nachher Elektrolyt ist. NEUMANN (I). Der Elektrolyt des fertigen Sammlers besteht aus der H_2SO_4-Lsg. der Sulfate des K, Hg [s. a. S. 234], Tl, Li, NEUMANN (II); aus Na_2SO_4, L. A. HENNEQUIN (*Schw. P.* 96241, 23. 6. 1920; Prior. 21. 9. 1916); aus $H_2SO_4 + Na_2SO_4$, z. B. durch Zusetzen der Lsg. von 60 g $NaHCO_3$ in 1 l W. zu H_2SO_4 bis zur D. 8° Bé., G. FROMONT (*Engl. P.* 172679, 10. 7. 1920); aus verd. H_2SO_4, $NaHCO_3$, Borax und Natriumsalicylat, G. HOWARD für E. H. GEORGE, H. N. ARNOLD, O. SCHOPP u. C. C. ARNOLD (*Am. P.* 1437343, 24. 7. 1922); aus H_2SO_4 und Na_2HPO_4, F. D. CHENEY (*Am. P.* 1385305, 21. 3. 1921); aus $Pb(ClO_4)_2$, das beim Laden PbO an der Anode oxydieren hilft und auf der Kathode Pb ablagert. H. BARDT (*D. R.-P.* 329787, 19. 11. 1919). — Scheidewände mit radioaktiven Stoffen zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten. J. M. FLANNERY (*D. R.-P.* 328697, 17. 1. 1917). [Phantastisch. PETERS.]

c) *Das Arbeiten des Akkumulators.* — Zu S. 233, Z. 8 v. u. — Sb, Ag und Pt im Elektrolyten setzen die Klemmenspannung herab. Der Einfluß von Sb wird durch mehrmaliges Laden und Entladen aufgehoben. H. C. GILLETTE (*Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 981).

Zu S. 235, Z. 7 v. o. — 0.00001% Pt im Elektrolyten setzt die Kapazität nach 5maligem Laden und Entladen auf 50% herab. Durch Ag kann sie auf 18% fallen. Auch Mn vermindert sie, nicht Sb, As, Cd, Fe, Mg, Hg, Ni, Sn, Zn. GILLETTE.

Zu S. 235, Z. 15 v. o. — 0.025% Mn im Elektrolyten zerstört in 4 Wochen die positiven Platten. GILLETTE.

Zu S. 235, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Sulfatierung der Platten: Nachweis bei G. W. VINAL u. L. M. RITCHIE (*Chem. Met. Engng.* 27, (1922) 1116). Beseitigung durch dauernd fließenden Ladestrom unter Benutzung eines Spannungsbegrenzers, A.-G. BROWN, BOVERI & CIE. (*D. R.-P.* 342222, 25. 7. 1920; *C.-B.* 1922, II, 17); durch Laden in NaOH- oder Na_2O_2-Lsg., D. 1.1. W. O. GARBUTT (*Engl. P.* 185797, 11. 5. 1921).

Zu S. 236, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Aufbewahrung der geladenen Platten, negative mit W. angefeuchtet, positive trocken, durch nasse Holzbretter getrennt. W. E. HOLLAND u. L. J. PEARSON (*D. R.-P.* 350205, 2. 4. 1920; Prior. 5. 9. 1919). Die trockne PbO_2-Platte bewahrt ihre Ladung längere Zeit, wenn sie in H_2SO_4 mit 5 bis 10% $(NH_4)_2SO_4$ aufgeladen ist. A. POUCHAIN (*D. R.-P.* 354330, 20. 5. 1920).

d) *Theorie des Akkumulators.* — Zu S. 236, Z. 10 v. u. — Die Theorie ist die

wahrscheinlichste. Sie verlangt für 96500 Coulomb den Verbrauch von 2 Aeq. H_2SO_4. Gef. wurden 1.3 bis 1.8, vielleicht weil auf der positiven Platte Gemenge von $PbSO_4$ mit Pb_3O_4 oder PbO oder basische Sulfate entstehen. D. A. MacInnes, L. Adler u. D. B. Joubert (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **37**, (1920) 641).

Zu S. 237, Z. 7 v. o. — Ein höheres Oxyd als PbO_2 konnte nicht nachgewiesen werden. Die Menge der bei der Entladung verschwindenden freien H_2SO_4 entspricht nicht der durch die Gleichung von Féry [auch *J. Phys.* **6**, (1916) 21, 187] geforderten. MacInnes, Adler u. Joubert. Aber die hohe anfängliche EMK. eines Sammlers bald nach der Ladung kann durch eine außerordentlich kleine Menge eines unbeständigen höhern Oxyds (PbO_3?) bedingt sein. S. Glasstone (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 2098). [S. a. unten.]

V. Höchste Bleioxyde. — Zu S. 238, Ende des 2. Absatzes. — Schlägt man aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. das Anoden-Prod. auf Pt nieder, wäscht schnell mit W., dann mit n. NaOH, stellt in Elektrodengefäße mit PbO und n. NaOH und mißt das Potential, so sinkt dieses von etwa 0.49 bis 0.70 Volt (letzterer Wert bei hohen Stromdichten, 0.1 Amp./qcm) zunächst sehr schnell, dann langsamer mit einem deutlichen Knick bei 0.40 (auch 0.49?) Volt auf das normale Potential Pt/PbO + PbO_2, n. NaOH (0.268 Volt). Glasstone (1472). Der Knick wird vielleicht durch ein Oxyd des Pt verursacht. Glasstone (1476). [S. a. S. 831 und 832.]

A. Pb_2O_5 [?] — Zu S. 238, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — Konnte im Akkumulator nicht erhalten werden. MacInnes, Adler u. Joubert.

B. PbO_3 [?]. *Blei(6)-oxyd.* a) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 238, Z. 1 im 4. Absatz und fahre gleich fort. — Ist vielleicht in chem. nicht nachweisbaren Spuren im frisch elektrol. (z. B. aus etwas HNO_3 enthaltender 5%ig. $Pb(NO_3)_2$-Lsg.) niedergeschlagenen PbO_2 [s. oben die allgemeinen Angaben unter V.] anzunehmen (in fester Lsg.), weil dessen Potential viel höher als das n. ist [vgl. S. 858]. Ist sehr unbeständig, namentlich in der Hitze und in Natriumplumbitlsg., weniger in Säuren und Alkalien. Daß das hohe Anfangs-Potential von adsorbiertem O herrührt, ist nicht wahrscheinlich. Glasstone (1475). — Auch die schwarze Haut beim Polarisieren von Pb-Anoden in n. NaOH und der langsame Potentialabfall von PbO_2-Anoden [S. 831 u. 832] sprechen für das Bestehen der Verb. Glasstone (2098).

b) *Mit $^1/_2$ Mol. H_2O.* — Nun folgt die Angabe unter V, B. auf S. 238.

Blei und Stickstoff.

I. Blei und Stickstoff allein und mit Wasserstoff. B. *Bleiazid.* PbN_6. — Zu S. 238, Z. 5 im letzten Absatz. — Durch NaN_3-Lsg. aus $NaNO_3$ enthaltender $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. oder durch NaN_3 + $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus $NaNO_3$. A. G. Lowndes (*Engl. P.* 160953, 6. 1. 1920).

Zu S. 238, Z. 6 v. u. — Große Kristalle bilden sich zuweilen in Initialzündern. Verhütung durch Gelatine oder Dextrin. A. G. Lowndes (*Trans. Faraday Soc.* **16**, (1921) 128).

Zu S. 238, Z. 4 v. u. — Die Kristalle werden kleiner, wenn die Konz. oder Viskosität der Lsg., aus der sie abgeschieden werden, durch einen nicht kolloiden Zusatz erhöht wird. Lowndes.

Zu S. 238, Z. 4 v. u. — Ueber Zündsätze damit s. S. 838.

II. Blei, Stickstoff und Sauerstoff. II^a. Allein. D. *Bleinitrite.* a) *Basisch.* — Zu S. 241, Z. 4 im Abschnitt D, a). — 1^a. Ueber B. aus $AgNO_3$ und Pb siehe S. 824.

b) *Normal.* $Pb(NO_2)_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 242, Z. 1 im 2. Absatz und fahre gleich fort: — Aus NO und PbO_2 bei gewöhnlicher Temp., Pb_3O_4 bei 200°. E. Müller u. H. Barck (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 314).

β) Mit 1 Mol. H_2O. β[1]) Die feste Verbindung. — So lies auf S. 242, Z. 1 dieses Abschnitts und füge vor dem letzten Absatz ein:

β[2]) In Lösung. — Einleiten von NO in die Aufschwemmung von PbO_2 in W., das durch H luftfrei gemacht ist. Bei zu langem Einleiten entsteht ein basisches Nitrit. [Vgl. S. 221.] — Gef. 25.0% N_2O_3 [PbO wohl aus der Differenz] (ber. 25.4). P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1478).

F. *Bleinitrate.* F[1]. *Blei(2)-nitrate.* b) *Normal.* $Pb(NO_3)_2$. — Zu S. 243, Z. 1 im letzten Absatz. — Kann als Additionsprod. $PbO + N_2O_5$ betrachtet werden. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 815).

γ) Eigenschaften des festen Salzes. — Zu S. 245, Z. 2 im 2. Absatz. — Der Elementarkörper enthält (wie der des isomorphen $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$) 4 Mol. Die Pb-At. bilden ein flächenzentriertes Gitter mit 8 Würfeln, die 3 O- und das 1 N-At. ebenfalls einen kleinen Würfel, dessen Eckpunkte in die Raumdiagonale des Elementarkörpers fallen. Kantenlänge des Elementarwürfels 7.84 Å. L. VEGARD (*Z. Phys.* **9**, (1922) 395; *C.-B.* **1923**, I, 728).

Zu S. 245, Z. 6 im 2. Absatz. — Isomorph mit $Ba(NO_3)_2$. W. G. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* **24**, (1899) 469).

Zu S. 245, Z. 14 im 2. Absatz. — Bei Störung des Wachstums in der Lsg. (Umlegen, Aenderung der Temp.) wird in stetem Wechsel ein Teil der Kanten scharf, der andere unvollkommen. C. v. HAUER (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 528). Einfluß von HNO_3, $Zn(NO_3)_2$ und A. auf die Kristallform: L. WULFF (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 131). Regelmäßiges Kristallwachstum auf Blende und Flußspat ist nicht zu erreichen. TH. V. BARKER (*J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1151).

Zu S. 245, Z. 19 im 2. Absatz. — Lies „214, 217" statt „211". Vorläufige Mitteilung über Krist. in Ggw. von Methylenblau: P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **17**, (1894) 107, 123).

Zu S. 245, Z. 5 im letzten Absatz. — Die Kantenlänge des Elementarwürfels (7.84 Å.) ergibt D. 4.533. VEGARD.

Zu S. 245, Z. 7 v. u. — Aus D. 4.545 folgt Aeq.-Vol. 72.9. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 42).

Zu S. 246, Z. 2 v. o. — Refraktionsäquivalent (1/2 Mol.) 15.72. A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 520).

Zu S. 246, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme bei 100° getrockneter Kristalle (16° bis 48°) 0.110 (36.4). H. KOPP (*Ann., Suppl.* **3**, (1864/5) 100, 298).

Zu S. 246, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Erniedrigung des Schmp. bei Berührung mit andern Nitraten: O. LEHMANN (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 1). — Thermoelektrisch gleich dem isomorphen $Ba(NO_3)_2$ (an würfelförmigen Kristallen die Ecken positiv, die Mitten der Flächen negativ). Wird durch Reiben mit Pt positiv elektrisch. HANKEL.

Zu S. 246, Z. 6 v. u. — Schm. ohne Zers. nur unter Alkalinitrat. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1216). [S. a. S. 568, 578 und Nachträge dazu sowie zu S. 525.]

Zu S. 247, Z. 4 v. o. — Fl wirkt in der Kälte nicht, bei Dunkelrotglut nicht sehr kräftig unter B. von $PbFl_2$. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 264).

Zu S. 247, Ende des 1. Absatzes. — Formamid liefert beim Schütteln eine trübe Fl., aus der reichlich ein weißer Nd. von $Pb(HN \cdot CO \cdot H)_2$ ausfällt, der beim Erhitzen auf 200° im luftleeren Rohr sehr schnell Pb liefert. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 433). — Die Chloride organischer Säuren führen unter bequemer B. von Anhydriden in $PbCl_2$ über. BR. LACHOWICZ (*Ber.* **17**, (1884) 1281).

δ) Lösungen. 1. *In Wasser.* 1[a]. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 247, Z. 15 v. u. — Löslichkeit bei 25° 536 g oder 1.62 g-Mol./l. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* **2**, (1907) 208). Die Löslichkeit bei 0° bis 50° in W. läßt sich nach $L_0 = a \times K^n$ ber. (K Ionenprod. des W. $\times 10^4$), worin $a = 55.9$, $n = 0.202$. W. D. TREADWELL (*Helv. Ch. A.* **4**, (1921) 990).

Zu S 247, Z. 14 v. u. — Die D. des W. ändert sich bei unendlicher Verd. durch ein ionisiertes g-Aeq. um 14.83 %, durch ein nichtionisiertes um 13.71 % (unsichere Werte). A. Heydweiller (*Ann. Phys.* [4] **30**, (1909) 887).

Zu S. 248. Z. 19 v. o. — Beziehung der D. zu der von SrJ_2- und $SnCl_2$-Lsg.: J. A. Groshans (*Wied. Ann.* **20**, (1883) 498, 510).

Zu S. 248, vorletzter Absatz (bei „innere Reibung"). — Spez. Zähigkeit (d. h. abs., dividiert durch die des W. bei 0°) der 32.22 %ig. Lsg. (D. 1.3619) bei 15° 91.85, 25° 72.49, 35° 59.60, 45° 50.56; der 17.93 %ig. Lsg. (D. 1.1786) 74.04, 59.13, 48.52, 40.33. J. Wagner (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 267).

Zu S. 248, Z. 16 v. u. im vorletzten Absatz. — Geschwindigkeit der Diffusion in W.: J. J. Coleman (*Phil. Mag.* [5] **23**, 1; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 569).

Auf S. 248, Z. 15 v. u. im vorletzten Absatz lies: — Die Farbenzerstreuung (Dispersion) wächst mit der Konz. (von 0.378 bei 100 g/l auf 0.471 bei 400 g/l). Die mittlere spezifische (0.351) ist etwa die anderer Salze. Ph. Barbier u. L. Roux (*Compt. rend.* **110**, (1890) 458; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 420, 424).

Zu S. 248, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz. — Refraktionsäquivalent des gel. Ions 15.72. A. Heydweiller (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 520).

Zu S. 249, Z. 14 v. o. — Spez. Wärme (10^4 C) bei 18° der Lsgg. von m Aeq. Normalität: für 0.5 m 9621, 1 m 9179, 2 m 8559, 3 m 8045, 4 m 7566. K. Jauch (*Z. Phys.* **4**, (1921) 442).

Zu S. 249, Z. 20 v. u. — Verdünnungswärme der Lsg. von 1 Aeq. in 2 l mit 2 l W. bei 16° —0.25 WE. Berthelot (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1161).

Zu S. 249, Z. 16 v. u. — Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g W. 0.113, mol. 37.4. F. M. Raoult (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1047). Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. (35.2 T. in 100 W.) —2.7°. L. C. de Coppet (*Bull. Soc. Vaudoise Sc. nat.* [2] **11**, (1871) 1; *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 240).

Zu S. 250, Z. 1 des letzten Absatzes. — Füge nach „Leitungswiderstand" ein: (der gleich konz. KCl-Lsg. = 1 gesetzt); zur Quellenangabe: *Compt. rend.* **98**, (1884) 363.

Zu S. 251, Z. 13 v. u. — Aehnliche Zahlen [wie Kohlrausch] bei A. A. Noyes u. E. H. Woodworth (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 198). Nach Salvadori s. S. 866.

Zu S. 252, Z. 6 v. o. — Aeq. Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. 122.7. Jauch.

Zu S. 253, Z. 16 v. o. — Dissoziation in 0.01 n.-Lsg. 54 %. W. K. Lewis (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* **1908**, 47).

Zu S. 253, Z. 16 v. u. — Potentiale (bei Zwischenschaltung von $(NH_4)NO_3$-Lsg. zwischen die Pb-Zelle und HgCl-Elektrode) nach Cumming (207):

g-Mol./l											
$Pb(NO_3)_2$	0.100	0.001		0.10				0.10			0.10
Alkalinitrat				$(NH_4)NO_3$				KNO_3			$NaNO_3$
			1.00	5.00	10.0	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00	1.00
Potential	0.449	0.500	0.474	0.512	0.529	0.454	0.465	0.478	0.490	0.499	0.465
Konz. der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen	0.10		0.015	0.00076	0.00020	0.078	0.030	0.0105	0.0042	0.0021	0.030

Zu S. 253, letzte Zeile. — Potentialdifferenz zwischen einer Lsg. und einer andern von doppelter Konz. (elektromotorische Verdünnungskonstante) 8.3 Millivolt. J. Moser (*Monatsh.* **7**, (1886) 273). [Vgl. J. Miesler (*Monatsh.* **8**, (1887) 193).]

1[b]. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 254, Z. 7 im 2. Absatz. — H [S. 833] fällt unter einem von 150 bis 219 Atm. steigenden Druck bei 209° in 48 Stdn. basisches Salz, kein Metall. Ipatjew u. Werchowski.

Zu S. 254, Z. 22 im 2. Absatz. — Von Sulfiden werden Bi_2S_3 und SnS nicht angegriffen; ZnS, Tl_2S, NiS, CoS vollständig, As_2S_3 unter Druck im Rohr umgesetzt. E. Schürmann (*Ann.* **249**, (1888) 326). [S. a. die Beständigkeit des PbS.] — $CaSO_4,2H_2O$ (Gips) wird durch k. fast konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit

$PbSO_4$ bedeckt, das durch Na_2S in PbS, durch Br in PbO_2 übergeführt werden kann. Für mkr. Unters. J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 52, (1908) 488).

Zu S. 255, Z. 20 v. o. — PbO wird gel. LEWIS (25).

Zu S. 255, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — HgO fällt nicht. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 372).

2. *Lösungen in andern Mitteln wie reinem Wasser.* — Zu S. 255, Z. 7 im letzten Absatz. — Löslichkeit in HNO_3 bei 25° nach CUMMING (207):

Normalität der HNO_3	2.02	4.64	4.64	4.64	8.77	8.77	14.35
g $Pb(NO_3)_2$ in 1 l	178	61.2	61.4	60.5	13.2	14.7	0.536
g-Mol. in 1 l	0.536	0.185	0.186	0.183	0.040	0.044	0.0017

Aequivalentleitfähigkeit wss. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ($\varLambda$) im Vergleich zu der ($\varLambda_1$) von an HNO_3 0.01 n. Lsgg. bei 18° nach R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 547):

Milli-Aeq./l	0.1	0.2	0.5	1	2	4
$\varLambda$	114.0	113.4	111.0	107.0	103.2	98
$\varLambda_1$	93	92	90.8	88	84.4	81

K. 4%ige fast mit $Pb(NO_3)_2$ gesättigte HNO_3 überzieht in 2 bis 3 Stdn. Brochantit mit $PbSO_4$. LEMBERG.

Zu S. 255, Z. 9 v. u. — 2 n. KNO_3 löst bei 25° 660 g/l oder 2 g-Mol. CUMMING. [Ionenkonz. s. oben bei den Potentialen.]

Zu S. 256, Z. 1 v. o. — Sll. in fl. NH_3. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 828).

Zu S. 256, Z. 4 v. o. — S. a. Verb. E. auf S. 868 sowie S. 522.

Auf S. 256, Z. 9 v. o. lies: — Bei 20.5° lösen 100 g Methylalkohol 1.37 g, A. 0.04. C. A. LOBRY DE BRUYN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 783).

Zu S. 256, Z. 12 v. o. — Swl. in wasserfreiem Aceton. A. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 4328). [S. a. S. 142.]

Zu S. 256, Z. 17 v. o. — Ewas l. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 703).

Zu S. 256, nach Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Leitfähigkeit der Lsg. in Pyridin: J. H. MATHEWS u. A. J. JOHNSON (*J. Phys. Chem.* 21, (1917) 294).

Auf S. 256 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

c) *Sauer* (?) — Nach den Löslichkeitsbestt. ist es sehr unwahrscheinlich, daß merkliche Komplex-B. zwischen $Pb(NO_3)_2$ und HNO_3 erfolgt. CUMMING (208).

II^b. Mit Sauerstoff und Wasserstoff im Molekül. — Auf S. 257 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

A^a. *Ammoniumbleinitrat.* — Ueber die B. s. a. oben bei CUMMING [S. 865]. — Innere Reibung η von Lsgg. mit je 1 Mol. $(NH_4)NO_3$ und $\frac{1}{2}$ Mol. $Pb(NO_3)_2$ im Vol. l, verglichen mit der aus den Reibungen der Einzelstoffe ber. η_1 nach A. KANITZ (*Z. physik. Chem.* 22, (1897) 347):

l	1	2	4	8
D.	1.1692	1.0861	1.0436	1.0238
η	1.1068	1.0480	1.0145	1.0040
η_1	1.0704	1.0274	1.0081	1.0031

B. *Bleinitrite. Basisch.* — Zu S. 257, Ende des 2. Absatzes. — Bei längerm [über kürzeres s. S. 864] Durchleiten von NO durch die Aufschwemmung von PbO_2 in W. entstehen [s. a. S. 221] wenig gefärbte rhombische Kristalle eines basischen Nitrits. SABATIER u. SENDERENS.

c) $3PbO,N_2O_3,xH_2O$. — So lies auf S. 259, Z. 1 im 3. Absatz zunächst und fahre fort:

α) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Vielleicht ein Nichtelektrolyt $[PbNO_2.O)_2Pb], ^1/_2H_2O$. WEINLAND u. PAUL (246). — Man versetzt die sd. Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$ [s. dessen Darst., S. 883] in 150 ccm W. mit der von $^1/_{10}$ Mol. (6.9 g) $NaNO_2$ in 100 ccm W., bis die Trübung beim Umrühren bleibt und sich absetzt und läßt einige Zeit stehen. — Pomeranzgelbe Prismen in eisblumenartigen Büscheln. Wl. in W. — Gef. 82.48 ± 0.15 % Pb (4 Bestt.) 12.21 ± 0.09 NO_2 (3 Bestt.) (ber. 82.37, 12.19). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 257).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Nun folgt Abschnitt c) von S. 259.

Zu S. 266, Ende des 1. Absatzes. — Ueber B. aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. und Pb s. S. 824.

D. *Bleinitrate. Basisch.* — Zu S. 268, Z. 3 v. u. — Aus $Pb(NO_3)_2$ fällen Alkalihydroxyde in ungenügender Menge $Pb(OH)(NO_2)$, in kleinem Ueberschuß $Pb_3O_2(OH)(NO_3)$, in größerm Körper von wechselnder Zus. A. OGATA u. T. KAI'UN (*J. Pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 492, 11; *C.-B.* 1923, III, 14).

Zu S. 268, Ende. — $K_3Fe(CN)_6$ liefert mit verschiedenen basischen Nitraten $[Pb_2(OH)_2](NO_3)[Pb_3(OH)_4][Fe(CN)_6]$. WEINLAND u. PAUL (247).

b) $6PbO,N_2O_5,H_2O$. — Zu S. 269, Z. 2 im 2. Absatz. — Ist $NO_3\cdot Pb\cdot O\cdot Pb\cdot O\cdot Pb\cdot OH$. OGATA u. KAI'UN.

Auf S. 269, Z. 8 bis 10 im 2. Absatz lies Darst. 2. folgendermaßen: — 2. Man versetzt a) die Lsg. von e), b) die von f) mit überschüssigem NH_3, wäscht und trocknet bei 110°. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 390 [II]).

Zu S. 269, Z. 16 im 2. Absatz. — Man fällt mit so viel Alkalihydroxyd, daß das Filtrat eben alkal. gegen Phenolphthalein ist. OGATA u. KAI'UN.

Zu S. 269, Ende von Abschnitt b). — Gef. nach (2, a) 90.88, 91.04, 90.97 % PbO; (2,b) 91.21 (ber. 91.39). LÖWE (II, 391, 390).

d) $10PbO,3N_2O_5,xH_2O$. β) *Mit 5 [?] Mol.* H_2O. — Gleich hier hinter füge auf S. 270, Z. 1 im letzten Absatz ein: — Kann als saures Salz $Pb_{10}H_{10}N_6O_{30}$ der komplexen Säure $6H_5NO_5$ betrachtet werden. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 818).

e) $3PbO,N_2O_5,xH_2O$. [?] α) *Mit* $^1/_2$ — β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Zu S. 271, Z. 7 in diesem Abschnitt. — Trocknen bei 100°. LÖWE (II, 389). [S. a. bei $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, S. 466.]

Zu S. 271, Z. 3 v. u. im ersten Absatz von e). — K. W. löst etwas mehr als $Pb(OH)NO_3$. LÖWE (II, 388).

Zu S. 271, Anfang des vorletzten Absatzes. — Am häufigsten wurde α) erhalten. LÖWE (II, 389). [Bei seinen Analysen hier und in I. ist N_2O_5 aus der Differenz ber.]

γ) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Es ist leicht möglich, daß der Verb. $Pb(OH)NO_3$ beigemischt war, wie denn auch $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ enthaltende Lsgg. von $2PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2$ nach α) und β) Abscheidungen mit bis 83.17 % PbO gaben. LÖWE (II, 390).

f) $2PbO,N_2O_5,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol.* H_2O. *Bzw.* $Pb(OH)NO_3$. — Zu S. 272, Z. 16 v. o. — 3. Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch so viel Alkalihydroxyd, daß das Filtrat gegen Phenolphthalein eben alkal. ist. OGATA u. KAI'UN.

Zu S. 272, Z. 5 v. u.; zu Darst. 9. zuzufügen: — Man krist. um. LÖWE (II, 387). [S. a. bei $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$, S. 468.]

Zu S. 273, Z. 17 im 2. Absatz. — Nach (9) aus h. Lsgg. bei langsamem Abkühlen in derben Kristallen, bei Ggw. von $Pb(NO_3)_2$ oft in feinen Schuppen. LÖWE (II, 387).

Zu S. 273, Z. 7 v. u. — Schm. beim Erhitzen unter Zers. zu PbO und NO_2. LÖWE (II, 388).

Zu S. 274 hinter Z. 2 v. o. — NH_3 im Ueberschuß führt ohne Abscheidung von Bleihydroxyd in $PbO,Pb(NO_3)_2$ über. LÖWE (II, 388).

Zu S. 274, Z. 3 v. u. im Abschnitt α). — Gef. 78.01% PbO, 3.03 H_2O. LÖWE (II, 388). [S. a. die Analysen bei $PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$, S. 468.]

E. $Pb_2N(NO),nNH_3$ (?). — Hier hinter füge auf S. 275 ein: — *Ammonbasisches Bleinitrat.* — Aus der durch geringe Mengen NH_4-Salz geklärten milchigen Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in fl. NH_3 durch KNH_2. Der Nd. setzt sich nicht gut ab und ist deshalb schwierig zu waschen. — Weißer oder schwach gelber amorpher Nd. Explodiert beim Erhitzen im Glasrohr. Beim Hineinwerfen geringer Mengen der trocknen Verb. in W. heftige Zers., bei größern Stücken zuweilen unter Explosion. — Gef. 79.0 u. 79.8% Pb, 7.6 u. 7.2 N, 4.9 u. 1.0 KNO_3 als nicht ausgewaschene Verunreinigung. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 30; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820).

Blei und Schwefel.

I. Blei und Schwefel allein. A. *Die Systeme.* — So lies auf S. 275, Z. 1 im 3. Absatz.

Zu S. 275, Ende von Abschnitt A. — Das System Pb-PbS hat eine Mischungslücke bei etwa 5 bis 10% Schwefel. K. L. MEISSNER bei W. GUERTLER (*Met. Erz* 18, (1921) 145).

C. PbS. *Blei(2)-sulfid.* C.[1] *Kristalloid.* a) *Vorkommen.* — Auf S. 275, Z. 8 im letzten Absatz ist zuzufügen: — A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 229).

Zu S. 275, Z. 8 v. u. — Im Joplinbezirk, Missouri (Missiongrube), in 2 Jahren Kriställchen auf Werkzeugen. H. A. WHEELER (*Min. Met.* **1920**, Nr. 158, Abschn. 25).

Zu S. 275, Z. 4 v. u. — Parallelstenglige Anhäufungen in Röstöfen der Hütte bei Přibram. R. GRUND (*Miner. Mitt.* [2] **29**, (1910) 261). Dünne Stengel mit skelettförmigen Würfeln an den Enden aus der Bleihütte von Miß. A. HIMMELBAUER (*Miner. Mitt.* [2] **29**, (1910) 370).

Zu S. 276, Ende des 1. Absatzes. — Scharfe glatte Würfel an den Wänden eines Kristallglashafens in Lyon. F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 186).

b) *Bildung und Darstellung.* α) *Von amorphem PbS.* — Zu S. 276, Z. 6 im 2. Absatz. — Man trägt in einem Porzellanrohr, das mit S-Dampf gefüllt ist, S-Stücke in geschm. Pb ein, sorgt für steten reichlichen S-Gehalt der Atm., rührt tüchtig durch, läßt erkalten, pulvert und vertreibt den gel. S durch längeres mäßiges Erhitzen. W. HEIKE (*Metall.* **9**, (1912) 316).

Zu S. 276, Z. 18 v. u. (Darst. 5.). — Aus PbO, $Pb(OH)_2$, $PbSO_4$, $PbCl_2$, $PbCO_3$ durch Erhitzen in H_2S (300° bis 550°) quantitativ. L. MOSER u. E. NEUSSER (*Chem. Ztg.* **47**, (1923) 541).

Zu S. 276, Z. 14 v. u. (Darst. 6.). — Erhitzen von PbO mit S und W. im geschlossenen Rohr; neben $PbSO_4$ (1 Mol. auf 3 Mol. PbS). Wärmeentw. auf 1 Mol. PbO + 7.9 WE. Auch aus Pb_3O_4. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 58).

Zu S. 277, Z. 1 v. o. (Darst. 9.). — Die Braunfärbung durch H_2S tritt in essig- und phosphorsaurer Lsg. noch bei 0.2 mg in 1 l ein, in oxalsaurer erst bei mehr als 100 mg. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **53**, (1916) 1739).

Zu S. 277, Z. 5 v. o. (Darst. 9.). — HCl in der Konz. 1.4 n. verhindert die Fällung. Chlorid-Zusatz ermöglicht sie. In $HClO_4$ begünstigt $NaClO_4$ die Ausscheidung. L. DEDE u. P. BONIN (*Ber.* **55**, (1922) 2327).

Zu S. 277, Z. 7 v. o. — Fällt schwieriger als die Sulfide des Sn, Sb, Cd, Bi, Cu, Ag, Hg, Pd; leichter als die des Zn, Ni, Co, Fe^{II}, As, Th, Mn. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **609**; *Chem. N.* **113**, (1916) 149).

Zu S. 277, Ende des 1. Absatzes. — 12. Aus $Pb(CH_3.COS)_2$ [S. 491].

β) *Von kristallinischem PbS.* — Zu S. 277, Z. 14 v. u. — 7[a]. Schm. von PbO mit KSCN unter KSCN-Decke. Die M. gleicht dem Bleiglanz an D. und Bruch. Erhitzen von Schuppenglätte mit KSCN auf sehr niedrige Rotglut führt fast sofort

in PbS über, das nach dem Waschen mit W. die Farbe des natürlichen zeigt. H. N. WARREN (*Chem. N.* 66, (1892) 287).

Zu S. 277, Z. 8 v. u. — 9[a]. Aus der Lsg. von Bleitartrat in NaOH durch Thiocarbamid in der Wärme. Dünne Krusten zeigen u. Mk. Oktaederflächen. J. EMERSON-REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 162).

Zu S. 278, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — 18[a]. $PbCl_2$ wird mit FeS_2 (Pyrit oder Markasit) und W. 12 Stdn. auf 180° im geschlossenen mit CO_2 gefüllten Rohr erhitzt. H. N. STOKES (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 313). — 18[b]. $PbCO_3$ geht durch Erhitzen mit H_2S, der aus Sulfidlsgg. durch CO_2 entw. wird, oder mit FeS_2 (Pyrit oder Markasit) und Alkalicarbonat oder -bicarbonatlsg. unter Druck in (im erstern Falle nadelförmige) Kristalle von Bleiglanz über. STOKES (312, 308). [Näheres unter FeS_2, ds. Handb. IV, 3.]

c) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Struktur.* — Zu S. 278, Z. 3 im letzten Absatz. — Nach (2) unter b, β) Würfel, einzeln, in unregelmäßigen Gruppen oder aneinander gereiht zu Treppen oder Nadeln. RÖSSLER (43).

Zu S. 279, Z. 1 v. o. — Die X-Strahlen-Kristallanalyse ergibt isometrischen Aufbau, der durch die Gestalt des Pb-Ions [S. 812] veranlaßt wird. WH. P. DAVEY (*Phys. Rev.* [2] 17, (1921) 402).

β) *Andere mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 279, Z. 6 im 2. Absatz. — Aus D. 7.57 folgt Aeq.-Vol. 31.6. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42). Die Spaltbarkeit geht bei höherer Temp. verloren. Die Sprödigkeit verschwindet bei 700° ± 40°. Pressen deformiert plastisch ohne B. von Rissen bei 700° (± 40°), also 400° unter dem Schmp. G. TAMMANN u. K. DAHL (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 106, 109). — Eine Niederschlagsmembran (aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $(NH_4)_2S$) läßt zum Unterschiede von sonstigen Membranen KCl kaum diffundieren. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 714).

γ) *Thermisches.* — Auf S. 279, Z. 5 des letzten Absatzes lies: — „79, 292“ statt „289“.

Zu S. 279, Z. 4 v. u. — Bei 700° ± 40° plastisch [s. oben]. TAMMANN u. DAHL.

Zu S. 280, Z. 5 v. o. — Schmp. 1106°. HEIKE (317).

Auf S. 280, Z. 12 v. o. lies: — „4777“ statt „1777“.

δ) *Optisches und Magnetisches.* — Zu S. 280, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Funkenspektrum auch bei A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 233).

ε) *Elektrisches.* — Zu Z. 281, Z. 5 v. o. — Spez. el. Widerstand von Bleiglanz bei 0° 0.00243 Ohm (unter —200° wohl Mindestwert) (Temp.-Koeffizient etwa 0.00524), O. REICHENHEIM (*Dissert., Freiburg* 1906, 5); des aus der Schmelze erstarrten künstlichen bei 18° etwa 0.000298, zwischen —25° und +920° $w = w_0\ (1 + 0.00501\ t\ - 0.00000123\ t^2$. J. GUINCHANT (*Compt. rend.* 134, (1902) 1224).

Zu S. 281, Z. 17 v. o. — Art der Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temp.: P. VAILLANT (*J. Phys.* [6] 3, 87; *C.-B.* 1922, III, 466).

Zu S. 281, Z. 19 v. o. — Ausführlich auch: F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 867, 869).

Zu S. 281, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Elektronenleitung besteht bei allen Tempp. C. DOELTER (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 395; *Monatsh.* 31, (1910) 493). Leitet zum Teil elektrol. G. VON HEVESY (*Danske Vidensk. Medd.* 1921, III, Nr. 12). Daß die Leitung metallisch ist, folgt daraus, daß die Pb/PbS-Elektrode in Na_2S_x ($x \geqq 1$) dasselbe Potential wie Pb (und auch wie Pt) hat. G. TRÜMPLER (*Z. physik. Chem.* 99, (1921) 9). — Thermo-EMK. von Bleiglanz gegen Metalle: F. STREINTZ (*Physikal. Z.* 21, (1920) 367).

Zu S. 281, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Verhältnis der thermischen zur el.

Leitfähigkeit bei —190° von japanischen Bleiglanzkristallen 41, bei 0° 149, von amerikanischem in Kristallen 90, gegossen 35. Thermokraft bei —190° von japanischem in Kristallen 276 Mikrovolt, als mit 6000 kg/qcm gepreßtes Pulver 24; bei 0° von amerikanischem in Kristallen 246, gegossen 156, japanischem in Kristallen 159, als gepreßtes Pulver 38. G. Gehlhoff u. F. Neumeier (*Verh. d. physik. Ges.* 15, (1913) 1069).

Zu S. 281, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Potential (n.-Elektrode = —0.56 Volt) gegen mol. KCN —0.28 Volt, 0.1 mol. —0.48, 0.01 mol. —0.52. S. B. Christy (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 362).

Zu S. 281, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Das Potential des umgeschm. ist das des Pb, das des natürlichen wechselnd. Die Passivität beruht auf der Hydrolyse der Oberfläche und Ggw. von überschüssigem S. Sie verschwindet durch 2 n. Na_2S in wenigen Minuten. Trümpler.

d) *Chemisches Verhalten.* α) *In der Hitze und am Licht.* — Zu S. 281, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Beim Einblasen beschränkter Mengen Luft in den geschm. Bleiglanz reißt SO_2 nur PbS (60 %) mit über ohne Oxydation zu $PbSO_4$. (Ag_2S bleibt zurück.) A. Germot (*D. R.-P.* 120028, 16. 11. 1899).

β) *Sauerstoff und Bleioxyd.* — Zu S. 282, Z. 6 v. o. — Hinter „sowie" lies zunächst „E², a) auf S. 290".

γ) *Wasserstoff, Wasser, Oxyde und Hydroxyde.* — So lies auf S. 284, Z. 1 v. o.

Zu S. 284, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Aus dem Löslichkeitsprod. ber. sich die Löslichkeit in W. mit der Größenordnung 10^{-9} (gef. 10^{-6} bis 10^{-7}). Dissoziiert in wss. Lsg. stufenweise. Der weitaus größte Teil des Gel besteht aus komplexen Ionen. O. Weigel (*Ber. Ges. Marburg* **1921**, Nr. 2, 35; *C.-B.* **1922**, I, 183). Auskochen von feinstem Bleiglanzpulver mit W. im Extraktionsapp. liefert aus der Fl. sehr wenig $PbSO_4$ in Kriställchen. E. Dittler (*Z. Kryst.* 54, (1915) 335; Fußnote). — Na_2O_2 im Gemenge mit leicht oxydierbaren Stoffen (Mg, $(NH_4)_2C_2O_4$, Stärke, ZnS) und zweckmäßig etwas $K_2S_2O_8$ zers. Bleiglanz beim Einführen eines rot glühenden Fe-Drahts oder brennenden Mg-Bands. J. H. Walton jr. u. H. A. Scholz (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 774).

δ) *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — Gleich hier hinter füge auf S. 284 ein: — Fl. NH_3 löst natürliches PbS nicht. E. C. Franklin u. C. A. Kraus (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 823).

Zu S. 284, Z. 3 im 2. Absatz. — $TlNO_3$- und $Co(NO_3)_2$-Lsg. wirken nicht, wss. $Cu(NO_3)_2$ setzt vollständig um. PbS ist beständiger gegen Metallsalzlsgg. als ZnS, NiS, CoS, FeS, As_2S_3, Tl_2S und MnS, unbeständiger als viele andere Sulfide. E. Schürmann (*Ann.* 249, (1888) 326).

Zu S. 284, Z. 8 im 2. Absatz. — Die Best. der Löslichkeit aus Potentialmessungen (wie sie Knox ausführte) ist nicht angängig. Aus der Löslichkeit in HCl Löslichkeitsprod. $[Pb^{\cdot\cdot}][S'']=5\times10^{-29}$. Trümpler.

ε) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 285, Z. 12 im 2. Absatz. — Mit HCl beladener Wasserdampf führt in $PbCl_2$ über. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 230).

Zu S. 285, Z. 15 im 2. Absatz. — HBr-Gas verflüchtigt aus 100° w. Bleiglanz kein Pb, wohl aber Sb. E. A. Atkinson (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 809).

Zu S. 285, Z. 10 v. u. im 2. Absatz. — $FeCl_2$-Lsg. wirkt nicht, $SnCl_2$-Lsg. setzt vollständig um. Schürmann.

Zu S. 285, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Br in alkal. Lsg. überzieht mit einem hellgelben bis braunen Gemenge von Bleioxybromid und PbO_2, das durch alkoh. HJ zu gelbem PbJ_2 wird. W. saure Ag_2SO_4-Lsg. wird gefärbt oder zers. J. Lemberg (*Z. d. Geol. Ges.* 46, (1895) 788).

ς) *Kohlenstoff und seine anorganischen Verbindungen.* — Zu S. 286, Z. 5 v. o. — $NaHCO_3$-Lsg. führt in krist. $PbCO_3$ über. H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **63**, (1866) 1).

Zu S. 286, Ende des 1. Absatzes. — K_2CS_3 löst nicht. TH. ROSENBLADT (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 15).

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Zu S. 286, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 27, 38, 37, 799, 801.

Zu S. 286, Z. 13 im 2. Absatz. — Al entschwefelt vollständig. Siehe S. 799.

Zu S. 286, Z. 17 im 2. Absatz. — Kolloide Molybdänsäure wird durch die geringsten Mengen Bleiglanz koaguliert und gefällt. Das Kolloid haftet an den PbS-Kristallen. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **53**, (1914) 166 [I]). Mo-Lsg. (etwas NaOH enthaltende 6%ige Lsg. von $5(NH_4)_2O,12MoO_3$) greift Bleiglanz sehr schwer und langsam an. DITTLER (I, 169). Auch mit amorphem PbS und bei 3 bis 4 Atm. Druck entsteht $PbMoO_4$ nicht. Es entwickelt sich H_2S und bildet sich etwas MoS_3. E. DITTLER (*Z. Kryst.* **54**, (1915) 340). — $SnCl_4$ wirkt ein. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1666).

Zu S. 286, Z. 15 v. u. im 2. Absatz. — $CuSO_4$-Lsg. mittlerer Konz. zerfrißt Bleiglanz in etwa einem Jahre tief und geht in Brochantit [V, 1, 834] über, während aus der Fl. reichlich $PbSO_4$ fällt. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **86**, (1878) 686).

ϑ) *Organische Verbindungen.* — Zu S. 286, Z. 2 v. u. — $Cd(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. setzt unter Druck im geschlossenen Rohr vollständig um. SCHÜRMANN.

e) *Zusammensetzung.* — Zu S. 287, Z. 23 in diesem Abschnitt. — 1.97 % Bi_2S_5 nach PH. WESELSKY im Bleiglanz von Habach (Salzburg). V. v. ZEPHAROVICH (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 150).

Zu S. 287, Ende des 3. Absatzes v. u. — Ag-Gehalt durch Segregate von Silberglanz, seltener von Silberfahlerz und Rotgiltigerz. H. SCHNEIDERHÖHN (*Met. Erz* **19**, (1922) 522).

D. *Bleipolysulfide.* — Gleich hier hinter füge auf S. 288 ein: — D[1]. *Natürlich.* — Das gewöhnlich neben Bleiglanz vorkommende Mineral *Ueberschwefelblei* oder *Johnstonit*, das sich in der Kerzenflamme entzündet und blau fortbrennt, scheint ein Gemenge von PbS, $PbSO_4$ und S zu sein. Durch Lösungsmittel lassen sich aus europäischem gegen 9%, aus peruanischem nach A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou, Paris* 1878; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 630) gegen 14% S ausziehen.

D[2]. *Künstlich.* — Nun folgen a) und b) von S. 288.

II. Blei, Schwefel und Sauerstoff. A. *Höchst zweifelhafte Verbindungen.* — Zu S. 288, Schluß. — H_2S bildet mit reinem PbO_2 wohl eine Adsorptionsverb. [s. S. 859]. NARASIMHASWAMY u. SIMHACHELAM.

D. *Bleisulfite.* a) *Basisch [?].* α) *Allgemeines.* — Zu S. 289, Ende des 3. Absatzes. — Aus PbO-Paste und SO_2 unter Druck in der Wärme unter Rühren. A. C. J. CHARLIER (*Engl. P.* 19788, 8. 9. 1896; 5637, 7. 3. 1902).

b) *Normal.* $PbSO_3$. — Zu S. 289, Z. 8 im letzten Absatz. — Durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus Bisulfitlsg. quantitativ. GRIFFIN u. LITTLE (*Chem. N.* **56**, (1887) 34).

E. *Bleisulfate.* E[2]. *Blei(2)-sulfate.* a) *Basisch.* a[1]) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Zu S. 290, Z. 5 v. u. — Die von SCHENCK u. RASSBACH erhaltenen Verbb. entstehen, aber mit meist 10° höhern Gleichgew.-Tempp. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* **1917**); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1921) 150). [Näheres bei den einzelnen Verbb.]

Zu S. 291, Z. 6 im 2. Absatz (Darst. 2.). — Aus $PbSO_4$-Paste und PbO sind

$Pb(OH)_2,2PbSO_4$; $Pb(OH)_2,PbSO_4$ und $3Pb(OH)_2,2PbSO_4$ zu erhalten. J. KRONEN (*Engl. P.* 19732, 4. 9. 1906). [Identisch mit dem D. R.-P. auf S. 291.]

Zu S. 291, Z. 8 im 2. Absatz (Darst. 3.). — Aus $PbSO_4$ und $^1/_2$ Mol. MgO (trocken oder in Ggw. von Wasser). S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896). Aus $Pb(NO_3)_2$, Na_2SO_4 und NaOH. G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893).

Zu S. 291, Z. 15 im 2. Absatz (Darst. 4.). — *Sublimiertes Bleiweiß*: G. T. LEWIS (*Engl. P.* 3938, 30. 9. 1879; 730, 18. 2. 1880; 14107, 1. 10. 1888); G. T. LEWIS u. E. O. BARTLETT (*Engl. P.* 4918, 1. 12. 1879).

Zu S. 291, Z. 19 im 2. Absatz. — Ueber das nach BARTLETT s. a. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 836; **5**, (1913) 144), L. F. HUGHES (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, (1905) 405); über das der WHITE LEAD Co.: P. F. NURSEY (*J. Soc. Arts* **1893**; *Monit. scient.* [4] **7**, 476; *J. B.* **1893**, I, 481).

Zu S. 291, Z. 14 v. u. im 2. Absatz (Darst. 4.). — Verdampft man Bleierze schnell in einem Strom reduzierender h. Gase und oxydiert die Dämpfe schnell und vollkommen durch viel Luft gleich beim Austreten aus dem Ofen, so wird ein besser deckendes und reineres Weiß als gewöhnlich erhalten, dessen Zus. $PbO,3PbSO_4$ nahe kommt. Bei verhältnismäßig langsamem Abkühlen schlägt es sich erst in ziemlicher Entfernung vom Ofen nieder, während in den diesem nahen Kammern die Salze des Tl und seltener, namentlich radioaktiver Metalle sich in großen Tropfen absetzen. J. B. HANNAY u. DEUTSCHE FELSEN OEL GES. FRANZEN & Co. (*D. R.-P.* 264526, 14. 2. 1912).

Zu S. 291, Z. 9 v. u. im 2. Absatz. — Eine dem besten Bleiweiß überlegene Farbe wird durch Kochen von $PbSO_4$ mit 3% Alkali in Lsg. erhalten. W. BELL u. TH. M. sowie A. G. FELL (*Engl. P.* 1703, 26. 6. 1866; 3133, 28. 11. 1866).

Zu S. 291, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Ist mit l. Carbonaten, Phosphaten, Chloriden umzusetzen, F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); auch mit l. Boraten, Silikaten, Oxalaten. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

a²) *Einzelne Verbindungen.* β) $4PbO,SO_3,xH_2O$. β¹) *Wasserfrei.* — Zu S. 291, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Als feste Phase aus $PbO\text{-}SO_3$-Schmelzen mit 89 bis 77.5 Mol.-% PbO oder 11 bis 22.5 Mol.-% $PbSO_4$. An PbO reichere Gemische setzen dieses ab. — Hat keinen reellen Schmp. GERMS; JAEGER u. GERMS (150).

Zu S. 291, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Eutektikum bei 89 Mol.-% PbO, $11PbSO_4$ und bei 835°. Zwischen β) und γ) kein Eutektikum. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

γ) $3PbO,SO_3$. — Zu S. 292, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Aus $PbO\text{-}SO_3$-Schmelzen mit 77.5 bis 60 Mol.-% PbO. — In den Schmelzen stark dissoziert. Uebergangstemp. 450°. Schmp. 961°. Eutektikum mit ε') bei 60 Mol.-% PbO und 950°. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

δ) $5PbO,2SO_3,3H_2O$. *Bzw.* $3Pb(OH)_2,2PbSO_4$. — Auf S. 292 lies im 3. Absatz: — S. unter E², a¹) [S. 291 u. oben].

ε) $2PbO,SO_3,xH_2O$. ε¹) *Wasserfrei.* — Zu S. 292, Z. 16 im letzten Absatz. — Aus $PbO\text{-}SO_3$-Schmelzen mit 60 bis 34 Mol.-% PbO. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

Zu S. 293, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Schmp. 977°. In der Schmelze weniger dissoziiert als γ). Eutektikum mit γ) bei 60 Mol.-% PbO, mit $PbSO_4$ bei 34 PbO und 960°. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

Auf S. 293, vorletzte und letzte Zeile des Abschnitts a, ε¹) lies. — Gef. 41.4 u. 41.8% PbO, 57.8 u. 57.5 $PbSO_4$ (ber. 42.4, 57.6), 0.5 u. 0.5 Glühverlust. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 93).

ε²) *Mit 1 Mol.* H_2O. *Bzw.* $Pb(OH)_2,PbSO_4$. — Zu S. 293, Abschnitt ε²). — Siehe S. 291 u. oben.

Auf S. 293 lies hinter ε[a]) folgendermaßen:

ζ) $7PbO,4SO_3,3H_2O$. *Bzw.* $3Pb(OH)_2,4PbSO_4$. — Die Formel hat im wesentlichen der außerdem CuO (z. B. 9.5%) enthaltende *Caledonit.* — Gef. in dem vom Berge Challacollo in der Wüste Atacama (Chile) von LIEBERT 66.93 (65.99)% PbO, 13.69 (13.69) SO_3, 3.66 (3.50) H_2O. G. BERG (*Miner. Mitt.* [2] 20, (1901) 390).

η) $5PbO,3SO_3$[?]. — Die Angabe auf S. 293 unter ζ) und folgende: — Man behandelt fein gepulvertes PbO wiederholt mit verd. H_2SO_4, bis die Fl. nach längerem Verreiben stark sauer bleibt, wäscht mit W. und trocknet bei 100°, dann bei 150° bis 160°. — Lederfarben. — Gef. 81.96% PbO, 17.61 SO_3, Summe 99.57 (ber. 82.29, 17.71). E. FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 305).

ϑ) $3PbO,2SO_3,xH_2O$. ϑ[1]) *Wasserfrei.* — Diese Zus. hat annähernd „sublimiertes Bleiweiß". HUGHES [S. 872].

ϑ[2]) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $Pb(OH)_2,2PbSO_4$. — Siehe S. 291 u. 872.

ι) $4PbO,3SO_3$. *Bzw.* $PbO,3PbSO_4$. — S. unter a[1]) [S. 872].

κ) $6PbO,5SO_3$[?]. — Mit dem Text von ϑ) auf S. 293.

b) *Normal.* $PbSO_4$. α) *Vorkommen.* — Zu S. 294, Z. 3 v. o. — In den Auswürflingen des Vesuvs schon von A. SCACCHI (1872) beobachtet. In Kristallen entstanden durch Einw. von HCl-Dämpfen auf amorphes oder kryptokristallinisches $PbSO_4$ oder so, daß Dampfgemische von $PbCl_2$ und Alkalichloriden in Palmierit $(K,Na)_2Pb(SO_4)_2$ und Aphthitalit $(K,Na)_2SO_4$ verwandelt wurden, durch atm. W. letzteres gel. und ersteres zers. wurde. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 237).

β) *Bildung und Darstellung.* β[1]) *Amorph.* — Zu S. 294, Darst. 6. — Siehe SENDERENS bei PbS [S. 868].

Zu S. 294, Z. 2 v. u. — An den Elektroden eines el. Ofens verflüchtigtes PbS wird einem Luftstrom zugeleitet. J. GITSHAM u. H. R. EVERSHED (*Engl. P.* 189160, 31. 5. 1921).

Zu S. 295, Z. 1 v. o. — Raucht man $Pb(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 ab, so bleibt bei 400° bis 420° freie Säure zurück, CL. WINKLER (*Ber.* 37, (1904) 1657); schon unter 400° (1320°) nicht. K. A. HOFMANN (*Ber.* 37, (1904) 2198).

β[2]) *Kristallinisch.* — Zu S. 295, Z. 2 im 2. Absatz. — B. aus PbS und W. siehe S. 870.

Zu S. 295, Z. 14 im 2. Absatz. — 4[a]. Eintropfen von H_2SO_4 in sd. HNO_3-Lsg. von $Pb(NH_3)_2$ gibt rhombische Kristalle. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 1147).

Zu S. 295, Darst. 5. im 2. Absatz. — Lies: JANNETTAZ bei CH. E. GUIGNET . . . [S. dazu die Entstehung bei Darst. 9. von $PbO,PbSO_4$, S. 292, Z. 2 v. u.] — Ergänze: Bei der Darst. von krist. $PbCrO_4$ [S. 624], wenn K_2SO_4 im K_2CrO_4 ist. A. DREVERMANN (*Ann.* 89, (1854) 39). Aus 1%ig. Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ im Dialysator und Na_2SO_4 im äußern Gefäß. E. MASING (*Pharm. Z. Rußl.* 28, (1889) 753).

Zu S. 295, Darst. 6. im 2. Absatz. — Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ durch bleihaltigen Eisenkies in geringer Menge. MASING.

Zu S. 295, Darst. 8. im 2. Absatz. — Aus der Lsg. des amorphen im geschm. KNO_3 kleine Kristalle. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 478). [S. a. weiter unten.]

Zu S. 295, Z. 3 v. u. — Auch BOURGEOIS (*Compt. rend.* 105, (1887) 1073).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* γ[1]) *Struktur und Aussehen.* — Zu S. 296, Z. 1 v. o. — Nach (4[a]) unter β[2]) mkr. rhombische Kristalle in Form gekreuzter Federn, umso größer, je verdünnter die Lsgg. sind. MILBAUER u. KOHN (1148). Nach (5) unter β[2]) durchsichtige glasglänzende sehr spröde rhombische Tafeln, meist drusenförmig durcheinander gewachsen. DREVERMANN.

Auf S. 296, Z. 9 v. u. im 1. Absatz lies: — Spirokristalle aus $Pb(NO_3)_2$ durch Na_2SO_4 [mit Gummi verdickt?]. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 1, (1877) 483).

Zu S. 296, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Verss., Kristalle von Perchloraten und Permanganaten auf Anglesit wachsen zu lassen: TH. V. BARKER (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1139). — Aus H_2SO_4 nach 2tägigem Erhitzen im Autoklaven bei 300° bis 380° meist Täfelchen nach {100}, mit {011} am Ende und zuweilen kleinen Flächen von {102}; selten nach der b-Achse verlängert. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 45, 1; *Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 210). — Das Auftreten der monoklinen Abart (Sardinian) erscheint zweifelhaft. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

Auf S. 296 lies Z. 6 und 5 v. u. im 1. Absatz: — Dimorph. Die monokline α-Modifikation des natürlichen $PbSO_4$ zeigt beim Erhitzen eine sprunghafte Aenderung der Doppelbrechung. Umwandlung in die β-Modifikation (Anglesit) bei etwa 860°, unter ähnlichen Erscheinungen wie Anhydrit, wobei Blättchen nach der Basis schiefe Auslöschung erhalten. W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 264). [S. a. das System K_2SO_4-$PbSO_4$, S. 526.] Umwandlungspunkt 850° [dazu Literatur S. 297, Z. 3 und 4 v. o.]; 856°, BOUSSINGAULT (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 240); im Mittel 864° ± 1°. Umwandlungswärme erheblich. Umsetzung reversibel; bei der Abkühlung Verzögerungen bis 10°. Anglesit von Monteponi zeigte nur einen Effekt bei 866° (polymorphe Umwandlung?) und spaltete bei weiterem Erhitzen sehr schnell SO_3 ab. GERMS; JAEGER u. GERMS (153). Rekristallisation des Pulvers (Korn-Dm. kleiner als 0.3 mm) beginnt bei 310° bis 316°. G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 127).

γ^2) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 296, Z. 5 im letzten Absatz. — Aeq.-Vol. des rhombischen 47.4 (D. 6.393). P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42). — 1 g pulverförmiges hat an der für Adsorption in Betracht kommenden Oberfläche (der spezifischen) 9×10^{-4} Pb (oder die 1.47fache Menge $PbSO_4$), d. h. etwa $^1/_{1000}$ der Mol. der gesamten Körnchen. F. PANETH (*Z. Elektrochem.* 28, 113; *C.-B.* 1922, III, 208). — Spez. (Mol.-)Wärme von künstlich dargestelltem 0.0872 (26.4), REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); von natürlichem 0.0848 (25.7), NEUMANN (*Pogg.* 23, (1831) 1), 0.0827 (25.1) (Kristallstücke aus Müsen bei Siegen; 19° bis 51°). H. KOPP (*Ann. Suppl.* 3, (1864/5) 110, 296).

Zu S. 297, Z. 1 v. o. — Schm. nahe an Weißglut. GUTHRIE (478). Eine unmittelbare Best. des Schmp. ist wegen der früher beginnenden Dissoziation [s. unter δ), 1.] nicht möglich. Schmp. sicher über 1135°; 1170° nach Extrapolation der Schmelzkurve. Schmelzwärme anscheinend klein. GERMS; JAEGER u. GERMS (153).

Zu S. 297, Z. 8 v. o. — Mittlerer Brechungsindex von Anglesit 1.882; Brechungsvermögen 0.404. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* 3, (1879) 313).

Zu S. 297, Z. 15 v. o. — Dagegen wächst mit steigender Temp. die Dispersion beim Anglesit. A. ARZRUNI (*Z. Kryst.* 1, (1877) 182, 192).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Luft, Erhitzen, Sauerstoff.* — Zu S. 297, Z. 10 im vorletzten Absatz, — Dissoziation ist schon bei 700° merklich, M. BODENSTEIN u. W. POHL (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 373); beginnt etwas unter 1000°. In 1 Stde. werden zers. bei 1003° 2.1%, 1044° 7.9, 1063° 19.5, 1100° 29.0. Bei gleich bleibender Temp. ist die Dissoziation etwa proportional der Zeit (31 bis 119 Min. bei 1044)°. Es entsteht Pb_2SO_5. GERMS; JAEGER u. GERMS (153).

2. *Wasserstoff, Wasser, Alkali- und Erdalkalihydroxyde.* — Zu S. 298, Z. 26 v. o. — Löslichkeit 4.2×10^{-8} %, noch geringer in Ggw. von K_2SO_4. M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] 24, (1911) 190).

Zu S. 299, Z. 2 v. o. — Schm. NaOH entw. Wasserstoff. M. C. BOSWELL u. J. V. DICKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1773).

Zu S. 299, Z. 4 v. o. — Bei gewöhnlicher Temp. löst 10 n. NaOH vollständig und scheidet sofort PbO in gelben rhombischen Kristallen ab, während 2 bis 5 n. keine Umsetzung erkennen lassen. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* 56, (1923) 287).

3. *Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 299, Z. 5 im 2. Absatz. — Unl. in fl. NH_3. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 823). 2 bis 12 n. NH_3 greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI.

Zu S. 299, Z. 2 v. u. — L. in geschm. KNO_3, mit steigender Temp. in wachsender Menge, bis 4.61 %. Die Lsg. scheidet beim Erkalten Kriställchen von $PbSO_4$ ab. GUTHRIE (577).

4. *Schwefel und Schwefelverbindungen.* — So lies auf S. 300, Z. 1 v. o. und füge gleich an: — S zers. in sd. wss. Lsg. sehr langsam. Die über dem Nd. stehende Fl. ist nicht sauer, sodaß sich etwas $Pb(HSO_4)_2$ zu bilden scheint. E. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* 93, (1881) 154).

Zu S. 300, Z. 11 v. u. — Löslichkeit in 7.45 n. H_2SO_4 bei 25° annähernd 6×10^{-5} g-Mol./l. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 209).

Zu S. 301, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — In $Na_2S_2O_3$-Lsg. ist die Pb-Konz. so gering, daß die Elektrolyse keine zusammenhängenden Pb-Ndd. gibt. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 303).

6. *Borverbindungen, Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — Auf S. 304, Z. 19 v. o. lies: — „149" statt „113".

Auf S. 304, Z. 22 v. u. sind die Angaben wie folgt zu ergänzen: — Die bei 25° gesättigten Lsgg. enthalten bei wachsender Konz.:

D. der Lsgg.	1.0197	1.0320	1.0457	1.0578	1.0694	1.1094	1.1281
Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ auf 1000 Mol. W.	0.52	0.92	1.46	2.08	2.74	6.31	8.10

Mit noch stärker werdender Konz. der $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. wächst die Löslichkeit des $PbSO_4$ bedeutend. Bis 3 n. besteht die feste Phase aus $PbSO_4$, dann aus seinem Gemenge mit $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$. Letzteres kann in gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden. J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 200).

Zu S. 305, Z. 20 v. u. — Die Löslichkeit in W. (0.035 g in 1 l von 10°) wird durch $Al(C_2H_3O_2)_3$ + Essigsäure erhöht. J. L. MAYER (*J. Am. Pharm. Assoc.* 11, (1922) 514).

Zu S. 306, Z. 2 v. o. — Chloroform führt von 350° ab in $PbCl_2$ über. A. CONDUCHÉ (*Compt. rend.* 158, (1914) 1181).

7. *Metalle und Metallverbindungen.* — Zu S. 306, Ende des 2. Absatzes. — Etwas l. in $Cu(NO_3)_2$-Lsg. M. G. MELLON (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1922) 2167).

ε) *Zusammensetzung.* — Zu S. 307, Ende des 1. Absatzes. — Auf Lavakrusten des Vesuvs sitzender grüner Anglesit enthielt neben 64.9 % PbO und 23.6 SO_3 auch 7.5 CuO (als basisches Sulfat, Langit) und 1.2 Cl; 2.8 H_2O + Verlust. A. SCACCHI (*Rend. Napoli* 1877, H. 12; *Z. Kryst.* 2, (1878) 513).

c) *Kolloides Bleisulfat.* — Auf S. 307, Z. 2 im 2. Absatz lies: — Beim Eintropfen des Fällungsmittels in Bleilsg. läßt sich kein klares Gel erhalten. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145). — Anderes Verf. bei SCHIFF [S. 146, oben]. HAUSMANN u. HATSCHEK [S. 295]. S. a. P. P. VON WEIMARN (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, (1907) 78).

d) *Saures Bleisulfat.* $Pb(HSO_4)_2,H_2O$. — Zu S. 307, Z. 3 v. u. im 3. Absatz. — Ueber mögliche B. aus $PbSO_4$-Lsg. und S s. oben.

Auf S. 307 lies hinter Abschnitt d):

E^3. *Blei(2)(4)-sulfat [?].* $Pb_3S_2O_{10}$. — Aus Pb_3O_4 durch verd. H_2SO_4 wie $5PbO,3SO_3$ aus PbO [S. 873]. — Bräunlich rot. — Gef. 73.41 % Pb, 7.78 S, 18.44 O, Summe 99.63 (ber. 73.49, 7.57, 18.94). FRANKLAND (306).

E^4. *Blei(4)-sulfate.* — So lies weiter auf S. 307 statt „E^3".

b) *Normal.* $Pb(SO_4)_2$. — Zu S. 308, Z. 2 im letzten Absatz. — Nach (2) fest haftende Krusten. BRAUNER. — Zu S. 309, Z. 3 v. o. — Potential s. bei PbO_2 [S. 858].

G. *Bleipersulfat.* — Zu S. 310, Z. 3 im 2. Absatz. — Man zers. starke $Ba(SO_4)_2$-Lsg. mit einem kleinen Ueberschuß von H_2SO_4 in der Kälte, fügt, ohne zu filtrieren, $PbCO_3$ zu (wodurch die Fl. nicht völlig neutral zu erhalten ist), filtriert, verdunstet über H_2SO_4 in der Leere unter häufigem Abfiltrieren des $PbSO_4$ zur Trockne, pulvert die perlmutterglänzende M. schnell, preßt zwischen Fließpapier und bringt von neuem über H_2SO_4 in die Leere, bis ein trockner Kuchen entstanden ist. Er enthält etwas $PbSO_4$ und $H_2S_2O_8$. Beim Verreiben von PbO mit gesättigter $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. wird die viel NH_3 entwickelnde M. bald dunkel durch PbO_2. H. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 783).

Zu S. 310, Z. 4 im 2. Absatz. — Zers. sich leicht. Stark hygroskopisch. Sll. in Wasser. MARSHALL (784).

Zu S. 310, Ende des 2. Absatzes. — Gef. 46.3% Pb, 43.5 SO_4 (ber. für die Verb. mit $2H_2O$ 47.6, 44.1; für die mit $3H_2O$ 45.7, 42.4). Wegen der Verunreinigungen ist die zweite Formel wahrscheinlich. MARSHALL (784).

H. *Bleithiosulfat.* PbS_2O_3. — Zu S. 310, Z. 21 im 3. Absatz, nach FOGH. — So entsteht wohl $Pb_3(S_2O_3)_2(C_2H_3O_2)_2$ [S. 493].

Zu S. 310, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — 5[a]. Aus PbO_2 und Mn-Dithionat. A. G. BETTS (*Engl. P.* 15308, 8. 7. 1904).

Zu S. 310, Z. 2 im letzten Absatz. — D. 5.179. Spez. Wärme 0.092, korr. 0.114. C. PAPE (*Pogg.* 122, (1864) 414, 418).

Zu S. 311, hinter Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — L. in Essigsäure zu $Pb_3(S_2O_3)_2(C_2H_3O_2)_2$. P. LEMOULT (*Compt. rend.* 139, (1904) 422. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. wandelt in dieselbe Verb. um. PERKINS u. KING (304).

J. *Bleipolythionate.* a) *Bleidithionate.* a[1]) *Basisch.* — Gleich hier hinter lies auf S. 311, 2. Absatz, nach Z. 1:

α) $2PbO,PbS_2O_6,2^1/_2H_2O$. *Bzw.* $[Pb_3(OH)_4]S_2O_6,{}^1/_2H_2O$. *Tetrol-triplumbo-dithionat.* — Fällt aus der auf 500 ccm aufgefüllten h. Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$, die bei dessen Darst. [S. 883] benutzt wird, beim Versetzen mit der ber. Menge (12.1 g) $Na_2S_2O_6,2H_2O$ in 100 ccm W. nach Zusatz der größern Menge. Bei größerer Konz. bildet sich leicht ein Oel. — Weißes Pulver aus mkr. Stäbchen, bei langsamerm Krist. aus der Mutterlauge deutlicher begrenzte, oft dachförmig abgeschnittene Prismen. — Gef. 72.57 ± 0.10% Pb (Mittel aus 3 Bestt.), 7.99 ± 0.09 OH (Mittel aus 3 Bestt.), 19.00 S_2O_6 (ber. 72.38, 7.92, 18.65). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 254).

β) PbO,PbS_2O_6,xH_2O. *β*[1]) *Mit 2 Mol. H_2O. Bzw.* $[Pb_2(OH)_2]S_2O_6,H_2O$. *Diol-diplumbo-dithionat.* — So lies auf S. 311, Z. 2 im 2. Absatz.

Zu S. 311, Z. 3 im 2. Absatz. — 2. Aus der Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. $[Pb_2(OH)_2](ClO_3)_2$, die bei dessen Darst. benutzt wird, durch die von $^1/_{20}$ Mol. (16.5 g) $Ba(ClO_3)_2,2H_2O$ in 100 ccm W. bald. WEINLAND u. PAUL (253).

Zu S. 311, Z. 4 im 2. Absatz. — Perlmutterglänzende breite Blättchen mit unregelmäßiger Begrenzung. WEINLAND u. PAUL (254).

Zu S. 311, Ende des 2. Absatzes. — Gef. nach (2) (Mittel aus je 2 Bestt.) 66.25 ± 0.05% Pb, 5.66 ± 0.11 OH (ber. 66.14, 5.43). WEINLAND u. PAUL (254).

β[2]) *Mit 10 Mol. H_2O [?].* — So lies auf S. 311, Z. 1 im vorletzten Absatz.

a[2]) *Normal.* $PbS_2O_6,4H_2O$. — Auf S. 311, Z. 8 im letzten Absatz [auch S. 312, Z. 8 v. o.] füge bei WYROUBOFF an: — (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 371). Die Drehung im polarisierten Licht ist weniger regelmäßig und die pseudosymmetrische Form weniger vollkommen als mit fallendem Mol.-Gew. bei der isomorphen Ba-, Sr- und Ca-Verb. WYROUBOFF (415). Rhomboedrisch. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 55, (1921/2) 42). a : c = 1 : 1.516. VON LANG. S. a. A. KARNOJITZKY (*Z. Kryst.* 19, (1891) 580).

Zu S. 311, Z. 2 v. u. — Nach D. 3.199 Aeq.-Vol. 137.3. Niggli.

Zu S. 312, Z. 12 v. o. — Diamagnetisch. Die größte Induktion fällt mit der Hauptachse c zusammen. V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] 108, (1899) 557). — Der Verwitterung wirkt isomorphe Beimischung von etwas Ca- oder Sr-Hyposulfat entgegen. C. v. Hauer (*Z. Kryst.* 6, (1882) 528).

Zu S. 312, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — $D.^{25}$ der Lsg. mit 374.3 g/l PbS_2O_6 1.6817. A. Fock (*Z. Kryst.* 28, (1897) 337).

III. Blei, Schwefel und Stickstoff. B. *Ammoniumbleisulfate.* a) $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$. — Zu S. 312, Z. 12 des 4. Absatzes (Darst. 1.). — Man läßt bei gewöhnlicher Temp. unter häufigem Rühren 30 g $(NH_4)_2SO_4$ und 20 g $PbSO_4$ mit 100 g W. 8 Tage stehen, bis u. M. kein $PbSO_4$ mehr zu erkennen ist, filtriert schnell, preßt stark zwischen doppelten Lagen Fließpapier und erwärmt lange auf 50°. [Die Analysenzahlen auf S. 313 beziehen sich auf diese Darst.] Bei 30stündigem Kochen von 35 g $(NH_4)_2SO_4$ und 20 g $PbSO_4$ mit 100 g W. entsteht kein anderes Salz. Barre (II, 196.)

Zu S. 313, Ende des 4. Absatzes. — 4. Aus $PbSO_4$ und mehr als 3 n. $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. als feste Phase in Kristallen. J. J. Fox (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 200).

Zu S. 313, Z. 2 des 5. Absatzes. — Verliert das gesamte $(NH_4)_2SO_4$ bei beginnender Rotglut. Barre (II, 197).

D. *Salze substituierter Schwefelsäuren.* b) *Bleiimidosulfonate.* b¹) *Allgemeines.* — So lies auf S. 314, Z. 1 des letzten Absatzes und fahre fort: — $Na_2(NH)(SO_3)_2$ und andere zweibasische Imidosulfonate fällen $Pb(NO_3)_2$ nicht (nur durch Hydrolyse entsteht etwas $PbSO_4$), $Pb(C_2H_3O_2)_2$ sehr schwach. Genügende Mengen Nd. erhält man nur aus basischem Bleiacetat oder durch $Na_2(NaN)(SO_3)_2$. Ersteres fällt vollständig die Imidosulfonsäure, letzteres aus $Pb(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und basischem Acetat vollständig das Pb in Form verschiedener Salze. Alle Ndd. sind basisch. — Sie sind unl. in W., l. in $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Die alkal. Lsg., in der man basisches Bleiacetat und $Pb(NH)(SO_3)_2$ annehmen kann, wird durch CO_2 gefällt. E. Divers u. T. Haga (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 957, 969; *Chem. N.* 66, (1892) 290).

b²) *Einzelne Verbindungen.* α) *Basisch.* α¹) $PbO,Pb_3(OH)_3N(SO_3)_2,{}^1/_2H_2O$. *Bzw.* $Pb(OH)_2,Pb_3(OH)_3N(SO_3)_2$. *Fünfachtel Bleioxyimidosulfonat.* — Aus 1 Mol. $Na_3N(SO_3)_2$ und 6 Mol. $Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ (besser wahrscheinlich einem stärker basischen Acetat). Der Nd. enthält nach gutem Waschen noch sehr wenig Na, aber keine Essigsäure und kein Sulfat. Letzteres findet sich auch in der Mutterlauge nicht. — Nd. Verliert erst über 130° H_2O, dann NH_3, darauf wieder H_2O, wird hiernach schwarz durch PbS (aus $PbSO_3$) und entw. schließlich SO_2 (aus $PbSO_3$ sowie aus PbS und PbO). — Unl. in W. und in den Ausgangssalzen, die nicht verändern. Reagiert auf rotes Lackmuspapier kaum. Ll. in verd. HNO_3, vielleicht zu $PbNH(SO_3)_2$. Beim teilweisen Lösen in HNO_3 entsteht α²). Divers u. Haga (972).

	Berechnet	Divers u. Haga. Gefunden		
Pb	76.81	76.79	76.05	76.82
S	5.94	5.82	6.00	

In der ersten und zweiten Probe noch je 0.15 % Na. Divers u. Haga (793).

α²) $Pb(OH)N[Pb(OH)SO_3]_2$. *Halbhydroxybleiimidosulfonat.* — Nun folgt die Darst. von Berglund auf S. 314, bis Z. 4 v. u. als 1.; darauf: — 2. Aus $Na_3N(SO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ in sehr verschiedenen Verhältnissen. Der voluminöse Nd. wird bald dicht und körnig. Nahezu quantitativ. Bei nicht überschüssigem Na-Salz

sind die Mutterlaugen normal gegen Methylorange. DIVERS u. HAGA (970). — 3. Aus $Na_3N(SO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch schnelles Mischen der Lsgg. in annähernd dem richtigen Verhältnis oder durch Einw. von W. auf das zusammengeriebene feste Gemisch. Nicht so befriedigend wie (2). Etwa $^1/_{73}$ des Pb der Verb. ist durch H ersetzt, wohl weil Essigsäure entsteht, welche die Rk. umzukehren strebt. Ihre Menge wächst mit dem Ueberschuß an $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Mit diesem nimmt auch die Menge des Nd. zu, die größer als mit $Pb(NO_3)_2$ ist. Die Mutterlauge reagiert sauer auf Phenolphthalein, alkal. auf Methylorange. Durch allmählichen Zusatz von $Na_3N(SO_3)_2$-Lsg. zu $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt ein gallertartiger Nd., der sich wieder löst und dann von neuem etwas schleimig ausfällt. Er wird langsam pulverig, während die Gefäßwände sich mit einem kristallinischen Nd. überziehen. Filtriert man schnell, nachdem nicht zu viel $Na_3N(SO_3)_2$ zugegeben ist, so scheiden sich langsam einige glänzende Kristalle, die augenscheinlich die Verb. sind, ab. Der Nd., der durch allmähliches Zufügen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu $Na_3N(SO_3)_2$ entsteht, bleibt auch voluminös und etwas gallertartig und ist wahrscheinlich kein reines Prod. DIVERS u. HAGA (970). — 4. Sehr rein aus α^1) und etwas mehr HNO_3 als zur Entfernung des Ueberschusses an Pb nötig ist. Fast sogleich mit dem Lösen eines Teils von α^1) setzt sich α^2) als kristallinischer Nd. oder Ueberzug ab. Auch aus der vollständigen Lsg. (neutral gegen Methylorange) von α^1) in HNO_3 (also wohl aus $PbNH(SO_3)_2$) und weiteren Mengen von α^1) oder beim Eingießen in stark überschüssige $Pb(OH)(C_2H_3O_2)$-Lsg.; oder durch allmähliches Zufügen von HNO_3 (2 Mol.) zu einem Gemenge von α^1) mit $Na_2(NH)(SO_3)_2$ (3 : 1 Mol.) und gutes Schütteln. DIVERS u. HAGA (971).

Zu S. 314. Z. 3 v. u. — Glänzende mkr. Prismen. Bei 100° unverändert. Unl. in W. Reagiert kaum, wenn überhaupt, alkal. auf feuchtes Lackmuspapier. DIVERS u. HAGA (971, 972).

Zu S. 315, Ende des 1. Absatzes. — Gef. in einer Anzahl von Prodd. nach verschiedenen Verff. 73.21 bis 73.35 % Pb, 7.50 S (ber. 73.40, 7.56), nach (3) 72.31 bis 72.78 Pb, 7.52 bis 7.65 S. Um 1 g Verb. gerade zu lösen, sodaß die Lsg. neutral gegen Methylorange ist, wurden 48.71 ccm n. HNO_3 verbraucht (ber. 47.28). In einigen Prodd. nicht mehr als 0.075 Na gef. DIVERS u. HAGA (972).

β) Normal. $Pb_3[N(SO_3)_2]_2$ (?). — Zu S. 315, Z. 1 im 2. Absatz. — Scheint nicht zu bestehen. Aus $Na_3N(SO_3)_2$ fällt $Pb(C_2H_5O_2)_2$ oder $Pb(NO_3)_2$ gleich im Anfang basisches Salz. Wird dieses mit ungenügenden Mengen HNO_3 behandelt [s. (4) unter α^2)], so bleibt der Rückstand ungeändert. DIVERS u. HAGA (970).

Auf S. 315 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen:

γ) Sauer. $Pb(NH)(SO_3)_2$ (?). — Kann aus der Lsg., in der es zu bestehen scheint, nicht unzers. abgeschieden werden. — Die klare *Lösung* von α^1) oder α^2) in etwas weniger als der nötigen Menge verd. H_2SO_4 (Abdekantieren von $PbSO_4$ und unzers. basischem Salz) ist schwach sauer gegen Lackmus; unverändert in Abwesenheit von Acetaten nur sehr kurze Zeit. Im Exsikkator entsteht $PbSO_4$ und Amidosulfonsäure, zunächst langsam, mit zunehmender Konz. schneller. Erhitzen hat dieselbe Wrkg. A. gibt einen voluminösen Nd., der allmählich kristallinisch wird, sich teilweise an die Gefäßwände setzt, fast unl. in W. ist und $PbSO_4$ zu sein scheint. DIVERS u. HAGA (970).

Blei und Selen.

A. *Bleiselenide.* b) PbSe. — Zu S. 316, Z. 15 v. u. — Clausthalit leitet statische Elektrizität (Funken) gut. [Funkenspektrum im Original.] A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 341).

Zu S. 316, Z. 2 v. u. — Na_2S in sd. 10 %ig. Lsg. greift natürliches an. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 116).

Zu S. 317, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Br-W. im Gemenge mit Br löst das aus Pb und Se erhaltene nach sehr feinem Pulvern schnell. FABRE.

B. *Bleiselenite.* a) *Blei(2)-selenite.* β) *Normal.* $PbSeO_3$. — Zu S. 317, Z. 7 im Abschnitt a, β). — Natürlicher *Molybdomenit* aus Cacheuta (La Plata) bildet perlmutterweiße grade Prismen mit rhombischer Basis in Form sehr dünner und zarter Blättchen, am leichtesten spaltbar parallel deren großer Fläche. Zers. an der Luft führt in $PbCO_3$ über, auf dem sehr feine weiße Nadeln von seleniger Säure sitzen. E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 91). [S. a. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 167).]

C. *Bleiselenate.* b) *Normal.* $PbSeO_4$. — Zu S. 318, Z. 5 v. u. — L. MICHEL auch *Compt. rend.* 106, (1888) 880; *Bull. soc. chim.*]2] 49, (1888) 29.

Zu S. 319, Z. 2 v. o. — Erhitzen entw. SeO_2. CH. A. CAMERON u. J. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 13).

Blei und Fluor.

A. *Bleifluoride.* a) $PbFl_2$, *Bleifluorid.* — Zu S. 319, Z. 2 im 2. Absatz. — 1. Bleiblech bedeckt sich in Fl nach einigen Stunden mit einer ziemlich dicken rissigen bleiweißähnlichen Schicht. Sie kann leicht entfernt werden. Weitere Einw. wandelt das Pb völlig um. Bei gelindem Erwärmen erglüht die M., und das $PbFl_2$ schm. [Vgl. a. S. 79.] H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 247). — 2. — Nun folgt Darst. 1. von S. 319.

Zu S. 319, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — 4. [Darst. 2. auf S. 319 wird 3.] Aus Pb_3O_4, PbO_2, $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2 oder $PbCO_3$ und Fl s. unter diesen Verbb. — 5. — Nun folgt Darst. 3. von S. 319.

Zu S. 319, Z. 3 im letzten Absatz. — Erstarrungspunkt 820°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 42).

Zu S. 319, Z. 7 im letzten Absatz. — Mol. Verdampfungswärme des in N von W. und überschüssigem HFl befreiten geschm. —39425 cal.; Dampfdruck log P (in Atm.) $= -39425 : 4.571 \times 1/T + 5.510$. Bei 1440° kein Doppelmol. H. v. WARTENBERG u. O. BOSSE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 384); O. BOSSE (*Dampfdrucke einiger Schwermetallsalze, Dissert., Danzig* 1922).

Zu S. 320, Z. 15 v. o. — Langsam (8 Stdn.) l. in h. 2 n. NaOH. E. BRUNNER (*Helv. Ch. A.* 3, (1920) 818).

Zu S. 320, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Die Chloride der Nichtmetalle (S_2Cl_2, PCl_5,$POCl_3$,CCl_4) setzen zu $PbCl_2$ um. A. GUNTZ (*Compt. rend.* 103, (1886) 58).

Zu S. 320, Z. 14 v. u. — P_2S_5 entw. beim Erhitzen $PSFl_2$. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 766).

Zu S. 320, Z. 6 v. u. — Wl. in Ammoniumformiat. Die Pb-Konz. der Lsg. ist so gering, daß die Elektrolyse keine zusammenhängenden Pb-Ndd. gibt. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 303).

Zu S. 320, Z. 5 v. u. — Gef. nach (1) 83.82 und 84.10% Pb. MOISSAN.

B. *Bleioxyfluoride.* — Zu S. 322, Z. 3 im 2. Absatz. — 2^a. Wahrscheinlich aus PbO und Fl in der Hitze (gelb), vielleicht aus PbO_2 und Fl in der Kälte. MOISSAN (261). — 2^b. — Nun folgt Darst. 2. von S. 322.

Blei und Chlor.

I. Bleichloride. B. $PbCl_2$. a) *Kristalloides.* — Zu S. 323, Z. 2 von Abschnitt B. — Die fraktionierte Dest. gibt eine leichter flüchtige Endfraktion mit dem At.-Gew. für Pb = 207.229 und eine schwerer flüchtige mit Pb = 207.236. Der Unterschied liegt innerhalb der Vers.-Fehler, sodaß nicht zu entscheiden ist, ob das gewöhnliche $PbCl_2$ einheitlich oder ein Gemisch der Chloride von Uran- und Thoriumblei ist. O. HÖNIGSCHMID u. M. STEINHEIL (*Ber.* 56, (1923) 1831). [S. a. weiter unten, Darst. 5.]

α) Vorkommen. — Zu S. 323, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Entstand in den Fumarolen des Vesuvs 1906 in kristallinischen Krusten, Kugeln oder Warzen, auf ihnen vereinzelt goldgelbe Nädelchen, die Kugeln wahrscheinlich aus dem Schmelzfluß krist., oder in sublimierten weißen durchscheinenden Kristallen oder als Pseudomorphosen von Bleiglanz, teils gleichzeitig mit ihm teils aus ihm durch mit HCl beladene W.-Dämpfe. [S. a. Darst. 8.] A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 226, 230).

β) Bildung und Darstellung. — Zu S. 324, Z. 9 v. o. — Oberflächliche B. auf Pb durch Cl-haltige feuchte Luft s. S. 823.

Auf S. 324, Z. 15 v. o. lies: — 5. Aus Pb, PbO oder $3PbO,H_2O$ und HCl.

Zu S. 324, Z. 19 v. o. (Darst. 5.). — Beim Verreiben und Durchschütteln von PbO mit 19- bis 38%ig. HCl wird nur ein Teil, und zwar der gegen Licht beständigere [vgl. S. 849] in $PbCl_2$ umgewandelt, sogar bei wiederholtem Auskochen. Dieses stufenweise Lösen kann auf die Ggw. von Pb-Isotopen zurückgeführt werden. C. Renz (*Z. anorg. Chem.* **116**, (1921) 62).

Zu S. 324, Z. 5 von Darst. 8. — Bleiglanzspaltstücke, die einige Stunden bei etwa 100° über ein Gefäß mit HCl gehalten werden, gehen in amorphen oder kryptokristallinischen Cotunnit über. Lacroix (231).

Zu S. 324, Z. 17 v. u. (Darst. 8). — Aus natürlichem PbS und $PbCO_3$ durch $FeCl_3$ und andere Chloride s. S. 41, 42, 803, 804.

Zu S. 324, letzte Zeile. — Aus $PbSO_4$ durch Chloroform von 350°, zweckmäßig bei höherer Temp. A. Conduché (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1181). Aus $PbFl_2$ durch die Chloride der Nichtmetalle [S. 879]. Guntz.

γ) Physikalische Eigenschaften. 1. *Mechanische.* — Zu S. 325, Z. 5 v. u. — Aus Bleiessig und NaCl-Lsg. [mit Gummi verdickt?] in Sphärokristallen. O. Lehmann (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 483).

Zu S. 325, Z. 2 v. u. — Aus geschm. scheiden sich zwei Arten von doppelbrechenden Kristallen, die sich aneinander ansetzen, aus. O. Lehmann (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 130).

Zu S. 326, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Rekristallisation des Pulvers (Korn-Dm. kleiner als 0.3 mm) beginnt bei 149° bis 161°. G. Tammann u. Q. A. Mansuri (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 127).

2. *Thermisches.* — Zu S. 326, Z. 3 im letzten Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.0664 (18.5). Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 129).

Zu S. 327, Z. 15 v. o. — Erstarrungspunkt 494°. M. Amadori (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 42).

Zu S. 327, Z. 26 v. o. — Unterkühlung beim Erstarren bis zu 6°. Mönkemeyer.

Zu S. 328, Ende des 1. Absatzes. — Mol. Verdampfungswärme —28518 cal.; Dampfdruck $\log P$ (in Atm.) $= -28.518 : 4.571 \times 1/T + 5.085$. O. Bosse (*Dampfdrucke einiger Schwermetallsalze, Dissert., Danzig* **1922**); H. v. Wartenberg u. O. Bosse (*Z. Elektrochem.* **28**, (1922) 384).

5. *Elektrisches.* — Zu S. 329, Z. 13 v. u. — Beeinflussung der Leitfähigkeit des festen durch KCl und NaCl bei 275°: C. Tubandt u. H. Reinhold (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 313).

δ) Chemisches Verhalten. — Auf S. 330 lies auf Z. 1 des letzten Absatzes und füge gleich an:

1. *Licht und Wärme.* — Lange und kräftige Belichtung färbt durch B. von Photochloriden trocknes oder mit W. bedecktes $PbCl_2$ nacheinander graugelb, grau und schwarzgrau. Ziemlich schnell schwärzt sich das aus h. HCl krist. C. Renz (*Z. anorg. Chem.* **116**, (1921) 62).

Zu S. 330, Z. 2 v. u. — N, O und CO_2 entw. bei 400° bis 500° Cl, W.-Dampf bei 110° langsam HCl, bei 150° reichlicher, beim Schmp. in großer Menge. W. Spring (*Ber.* **18**, (1885) 344).

2. *Wasserstoff* und *Wasser*. — Auf S. 331, Z. 2 und 3 v. o. lies: — Bei 600° im geschlossenen Rohr unter Atmosphärendruck sehr wenig. A. JOUNIAUX (*J. Chim. Phys.* **1**, (1903) 609; *Compt. rend.* **136**, (1903) 1005).

Zu S. 332, Z. 1 v. o. — Auflösungskonstante bei 25°, bezogen auf 1 ccm, 0.060. (Löslichkeit 1.08 g in 100 ccm W.) C. L. WAGNER (*Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 423, 434).

Zu S. 332, Ende des 2. Absatzes. — Lösungswärme bei 14° (aus der doppelten Umsetzung von $Pb(NO_3)_2$ und NaCl) —2.98 WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1160).

3. *Hydroxyde.* — Zu S. 333, Z. 3 im vorletzten Absatz. — NaOH führt bei gewöhnlicher Temp. ohne Aenderung der Krystallform in rotes PbO über; 10 n. fast sofort, 5 n. nach 1 Stde. vollständig; 2,5 n. färbt nach kurzer Zeit einige Kristalle rot. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* **56**, (1923) 287).

4. *Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 333, Z. 3 v. u. — Fl. NH_3 wirkt schnell unter beträchtlicher Erwärmung. Das $PbCl_2$ schwillt auf, wahrscheinlich zu der NH_3-Verb. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 822). Es quillt auf das 4- bis 5fache seines Vol. auf und liefert, ohne daß sich merklich $PbCl_2$ löst, Ammoniakate [S. 884]. W. BILTZ, nach Verss. von W. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 231, 232). Wss. 2 bis 12 n. NH_3 macht die Kristalle schwach grünlichgelb und undurchsichtig, führt sie aber auch in längerer Zeit nicht in PbO über. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI.

5. *Schwefel, Selen und ihre Verbindungen.* — So lies auf S. 335, Z. 1 v. o.

Zu S. 335, Z. 7 v. o. — FeS_2 verwandelt beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr in krist. PbS. H. N. STOKES (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 313).

Zu S. 335, Ende des 1. Absatzes. — Unl. in $SeOCl_2$. CL. R. WISE (*J. Am. Chem. Soc.* **45**, (1923) 1233).

6. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 336, Z. 14 v. u. — Löslichkeit in HCl verschiedener Konz.: A. CRAIG (*Met. Ind. N. Y.* **20**, (1922) 338). Die Löslichkeit von $PbCl_2$ in W. sinkt schon durch 0.35 Milliäq. (0.0127 g in 10 ccm) HCl auf fast die Hälfte, bleibt von etwa 0.7 Milliäq. annähernd ungeändert und steigt erst wieder bei beträchtlichen Mengen (47 Milliäq.). Im einzelnen in 10 ccm Lsg.:

Milliäq. HCl	0	0.35	0.675	1.125	1.5	2.3	3.4	4.5
„ $PbCl_2$	0.42	0.22	0.125	0.11	0.103	0.099	0.090	0.08

Milliäq. HCl	5.8	11.7	29.5	46.7	73.0	96.0	111.5
„ $PbCl_2$	0.072	0.088	0.100	0.209	0.95	1.9	3.01

R. ENGEL (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 694).

Auf S. 336, Z. 13 v. u. füge zu: — [s. a. *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 359)].

Zu S. 339, Z. 1 im 2. Absatz. — Br ersetzt bei 2 At. 12.4 [%?] Cl, bei 8 At. 20.5, bei 18 At. 33.8. POTILITZINE (*Russ. phys. Ges.* 7/19. 1. 1882; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 258).

9. *Kohlenstoffverbindungen.* — Zu S. 340, Z. 1 v. o. — Na_2CO_3-Lsg. führt beim Kochen vollständig in $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ [S. 434] über. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* **34**, (1904) I, 89).

Zu S. 340, Z. 15 v. o. — Die Unlöslichkeit in A. ist alt bekannt. Siehe H. ROSE (*Pogg.* **110**, (1860) 433).

Zu S. 340, Z. 24 v. o. — Ueber das Verhalten zu Pysidin s. a. S. 504.

Zu S. 340, Z. 26 v. u. — Wl. in h. Eisessig. A. COLSON (*Compt. rend.* **136**, (1903) 891).

E. *Bleichlorid-Chlorwasserstoffe, Bleichlorwasserstoffsäuren.* a) H_2PbCl_4. α) *Die Säure.* — Auf S. 342, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz füge zu DITTE zu: — *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 361).

Zu S. 342, Ende des vorletzten Absatzes. — Scheint leicht zu dissoziieren, sodaß es krist. nicht isoliert werden konnte. ENGEL (695).

b) $HPbCl_5$ *oder* H_2PbCl_6. α) *Die Säure.* — Zu S. 343, Z. 5 v. u. — 1[a] Aus PbS und Cl oder Hypochloriten in Ggw. von HCl bei niedriger Temp. [Siehe S. 803.] NATHANSON.

Zu S. 344, Z. 3 im letzten Absatz. — Beständig bei Ggw. von viel H_2SO_4. A. NATHANSON mit F. LEYSER (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 310).

II. Blei, Chlor und Sauerstoff. A. *Bleioxychloride.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Zu S. 346, Z. 5 v. u. — Erhitzen gleicher Geww. PbO und $PbCl_2$ mit W. auf 200° im geschlossenen Pt-Rohr liefert ein kristallinisches Pulver aus überwiegend Prismen. Die ziemlich häufig verzwillingten und zugespitzten Prismen weichen im allgemeinen Aussehen vom Matlockit [S. 348] ab. Ihre Winkel nähern sie diesem und entfernen sie vom Mendipit [S. 351]. CH. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] 27, (1892) 23).

Zu S. 346, Z. 1 v. u. — Aus PbO und NaCl in Ggw. von W.; aus $PbSO_4$ und NaCl in Ggw. von NaOH oder von MgO und W.; aus $PbCl_2$ und MgO. Bei bestimmten Verhältnissen entsteht in jedem Falle $PbO,PbCl_2$, das als Grundlage für den Bleiweißersatz $Pb(OH)_2,PbCl_2,PbCO_3$ oder $Pb(OH)_2,PbCl_2,2PbCO_3$ dient. S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896). Aus $Pb(NO_3)_2$, NaCl und NaOH. G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893).

Zu S. 347, Z. 3 v. o. — Aus basischem Bleisulfat [S. 291] und einem l. Chlorid. F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

Zu S. 347, hinter den 2. Absatz. — W.-Dampf entw. HCl aus d) bei 140° bis 200°, e) 312° bis 335°, f) 420° bis 450°, g) 500° bis 555°, h) bei höchster Ofenhitze. W. SPRING (*Ber.* 18, (1885) 344).

d) $PbO,PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 348, Z. 5 v. o. — Darst. aus $PbCl_2$, $PbSO_4$, PbO nach GANELIN s. oben unter a).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* Pb(OH)Cl. — Zu S. 349, Ende des 1. Absatzes. — 8. Verunreinigt mit $Mg(OH)_2$ und $MgCl_2$ durch Lösen von PbO in konz. $MgCl_2$-Lsg. und Zers. der h. Lsg. mit W. [S. a. S. 443.] H. HOF (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 41).

Zu S. 349, Z. 10 v. u. — Die Laurionit-Kristalle sind vielleicht molekulare Vereinigungen von Paralaurionit-Kristallen. C. A. KTENAS (*Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 173).

γ) *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* — Zu S. 350, 3. Absatz v. u. — Der amorphe flockige Nd. wurde nach dem Waschen bei 100° getrocknet. ANDRÉ (856).

e) $2PbO,PbCl_2$. — Zu S. 351, Ende des 1. Absatzes. — Mendipit kann mit Oel usw. zu Schutzanstrichen benutzt werden. F. W. EMERSON (*Engl. P.* 447, 17. 2. 1859).

f) $3PbO,PbCl_2$. γ) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Zu S. 332, Ende des 2. Absatzes. — S. a. unter δ).

δ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Zu S. 352, Ende des vorletzten Absatzes. — Eingießen der Mutterlauge von $Ca_2Pb_2O_3Cl_2$ [S. 593] in stark überschüssiges k. W., Waschen, Trocknen bei 100°. Ebenso aus der Mutterlauge von $SrPb_2O_2Cl_2$ [S. 584] und der Ba-Verb. [S. 582] sowie aus der stark konz. h. Lsg. von PbO in $MgCl_2$. In letzterm Falle wird hartnäckig $MgCl_2$ zurückgehalten. — Weißer amorpher Nd. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 359).

i) $6PbO,PbCl_2$. α) *Wasserfrei.* — *Lorettoit.* — Zu S. 353, Ende des 3. Absatzes v. u. — Angaben auch bei W. E. FORD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 43, (1917) 493).

k) $7PbO,PbCl_2$. — Zu S. 353, Z. 4 v. u. — In der Natur als *Chubutit.* — Gelb mit rötlichem Ton; vielleicht tetragonal. D. 7.952. Härte 2.5. Leicht schmelzbar. Ll. in HNO_3. H. CORTI (*An. soc. quim. Argent.* 6, (1918) 65; *Sci. Abstr.* 13, (1919) 298); W. E. FORD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 47, (1919) 446).

B. *Bleiverbindungen der Chlorsauerstoffsäuren.* b) *Bleichlorate.* b[1]) *Basisch.* α) *Verschiedenes.* — Gleich hier hinter lies auf S. 355 im 4. Absatz v. u. — Ein stärker basisches Salz als β) ließ sich nicht darstellen. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 253). $(ClO_3)_2$ läßt sich durch S_2O_6, Br_2, $[Fe(NO)(CN)_5]$, $[Ni(CN)_4]$ ersetzen, in β) auch durch $(BrO_3)_2$, während α) dabei $[Pb_5(OH)_6](BrO_3)_4$ liefert. WEINLAND u. PAUL (245).

β) $2PO,Pb(ClO_3)_2,2H_2O$. *Tetrol-triplumbo-chlorat.* $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$. — So lies zunächst auf S. 355 im 3. Absatz v. u. und fahre gleich fort: — Man digeriert die aus $^1/_{20}$ Mol. $Ba(ClO_3)_2$ (16.1 g) in 50 ccm W. durch verd. H_2SO_4 gewonnene $HClO_3$ mit der Aufschlämmung von $^3/_{20}$ Mol. PbO (33.5 g) in 10 ccm W. 1 Stde. auf dem Wasserbad, filtriert und läßt über Natronkalk in der Leere stehen. — Plattig-spitzwinkelige verwachsene Kristalle, unregelmäßig sechsseitige Tafeln oder Platten. Nicht umkristallisierbar. — Gef. 73.03 ± 0.13 % Pb (3 Bestt.), 8.09 ± 0.08 OH (2 Bestt.), 19.56 ± 0.03 ClO_3 (2 Besst.) (ber. 72.57, 7.94, 19.49). WEINLAND u. PAUL (253).

γ) $PbO,Pb(ClO_3)_2,xH_2O$. γ[1]) *Mit $^1/_8$ Mol. H_2O [?].* — So fahre fort, lasse den 3. Absatz v. u. auf S. 355 folgen und schließe an:

γ[2]) *Mit 2 Mol. H_2O. Diol-diplumbo-chlorat.* $[Pb_2(OH)_2](ClO_3)_2,H_2O$. — Wie β) mit etwas weniger als $^1/_{10}$ Mol. (20 g, ber. 22.3) PbO. — Fettig anzufühlende cm-große Prismen. Aus wenig W. unverändert umkristallisierbar. WEINLAND u. PAUL (253). $K_3Fe(CN)_6$ liefert $[Pb_2(OH)_2]_2(ClO_3)[Fe(CN_6)]$ in zwei Isomeren. WEINLAND u. PAUL (247). — Gef. 65.44 ± 0.17 % Pb (4 Bestt.), 5.38 ± 0.01 OH (2 Bestt.), 26.37 ± 0.02 ClO_3 (3 Bestt.) (ber. 65.43, 5.37, 26.35). WEINLAND u. PAUL (253).

b[2]) *Normal.* $Pb(ClO_3)_2,H_2O$. — Zu S. 355, Ende des vorletzten Absatzes. — 4. Eindampfen der Lsg. von 33.6 g $Pb(C_2H_3O_2),3H_2O$ ($^3/_{20}$ Mol.) in 157 ccm wss. $HClO_3$ ($^4/_{20}$ Mol.) und 6 ccm Essigsäure ($^2/_{20}$ Mol.). WEINLAND u. PAUL (262).

Zu S. 355, Z. 1 im letzten Abschnitt. — Milchigweiße monokline Prismen, oft nur mit Basis. J. C. G. DE MARIGNAC (*Mém. Soc. Phys. Genève* 14, (1855) 255 [I]); *Oeuvres compl.* I, 399 [II]).

Zu S. 355, Z. 3 v. u. — Dem $CuSO_4,5H_2O$ ähnliche Kristalle. WEINLAND u. PAUL. D. 3.989; Aeq.-Vol. 98.3. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42). — Ziemlich luftbeständig; in feuchter Luft leicht feucht. MARIGNAC.

Zu S. 355, Z. 2 v. u. — Gegen 150° geht H_2O fort (gef. 4.68 %, ber. 4.59) ohne Zers. MARIGNAC.

Zu S. 356, Z. 18 v. o. — Das wasserfreie entw. bei langsamem (schnellem) Erhitzen im Porzellanschiff 8.06 % seines Cl, in Ggw. von SiO_2 10.76 (16.00). W. SPRING u. E. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] 1, (1889) 342).

Zu S. 356, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Gef. nach (4) (aus je 2 Bestt.) 52.99 ± 0.005 % Pb, 42.67 ± 0.005 ClO_3 (ber. 52.84, 42.57). WEINLAND u. PAUL.

c) *Bleiperchlorate.* c[1]) *Basisch.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Auf S. 356 füge in die letzte Zeile des vorletzten Abschnitts als Literatur ein: — MARIGNAC (I, 259; II, 402).

β) $PbO,Pb(ClO_4)_2,xH_2O$. β[1]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — So lies auf S. 356, Z. 1 des letzten Absatzes.

Zu S. 356, Z. 2 im letzten Absatz. — Die Lsg., aus der die Verb. durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. oder Abkühlen krist., darf nicht zu konz. bleiben. MARIGNAC (I, 260; II, 402).

Zu S. 357, Ende des 1. Absatzes. — $KClO_4$ löst sich nicht in größern Mengen als in W. Aus der h. gesättigten Lsg. krist. meist nur $KClO_4$, zuweilen die Verb. β) mit sehr wenig der K-Verb. [S. 536]. MARIGNAC (I, 263; II, 404).

Auf S. 357 ist vor c²) einzufügen:

β²) *Mit 2¹/₃ Mol. H_2O. Bzw.* $3Pb(OH)(ClO_4),2H_2O$. — Siehe WEINLAND u. STROH auf S. 479

γ) $2PbO,Pb(ClO_4)_2,2H_2O$. *Bzw.* $Pb_3(OH)_4(ClO_4)_2$. — Siehe WEINLAND u. STROH auf S. 479.

c²) *Normal.* $Pb(ClO_4)_2,3H_2O$. — Zu S. 357, Z. 7 im 2. Absatz. — Die konz. Lsg. gesteht beim Verdunsten zu einer M. nadelförmiger Kristalle, die getränkt ist mit sirupartiger Mutterlauge. MARIGNAC (I, 259; II, 401).

III. Blei, Chlor und Stickstoff. A. *Bleichlorid-Ammoniake(-Ammoniakate).* A¹. *Mit zweiwertigem Blei.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 357, Ende des 3. Absatzes. — Läßt man fl. NH_3 in beträchtlichem Ueberschuß (10 bis 15 Mol.) in einem sich langsam erwärmenden Kohlensäureschnee-A.-Bade über Nacht auf $PbCl_2$ (gefällt und bei 100° bis 120° getrocknet) wirken, so entsteht $PbCl_2,8NH_3$, aus dem durch Abbau die Verbb. mit 3¹/₄, 2, 1¹/₂ und 1 Mol. NH_3 zu erhalten sind. Bei Zimmertemp. lassen sich die wasserfreien Einzelstoffe nicht vereinigen. W. BILTZ, nach Verss. von W. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 231). Dissoziationstempp. bei 100 mm NH_3-Druck (t°) und Dissoziationswärmen (Q WE.) (ber. mit einem 1 WE. nicht übersteigenden Fehler) nach BILTZ (243):

1 Mol. $PbCl_2$ mit Mol. NH_3	1	1¹/₂	2	3¹/₄	8
t°	+93	+34.6	+30	−13	−36
Q	13.3	11.3	11.0	9.4	8.2

Die weitere Anordnung auf S. 357 wird folgende:

b) $PbCl_2,NH_3$. *Monoamminbleichlorid.* — Aus f) bei 78.46° (Sdp. des A.) und (nach c)) bei 34.65° (Sdp. der Ae.). — Tension des NH_3 bei 78.46° 13.2 mm (aus der Isothermen), 18 bei 80.14° (bei 1.4 Mol. NH_3), 167 bei 99.6° (bei 0.83 Mol. NH_3). BILTZ (235, 236).

c) $2PbCl_2,3NH_3$. *Sesquiamminbleichlorid.* — Die Angaben unter A¹, b) auf S. 357 und folgende: — Ist vielleicht eine Mischverb. von b) mit d). BILTZ (245). — Aus f) bei 34.65° vor b). — NH_3-Druck bei 21.7° 16 mm (bei 1.4 Mol. NH_3), 34.65° 100 (aus der Isothermen bei 1.4 bis 1.0 Mol. NH_3), 46.0° 267 (bei 1.23 Mol. NH_3). BILTZ (235, 236).

d) $PbCl_2,2NH_3$. *Diamminbleichlorid.* — Die Angaben unter b¹, c) auf S. 357 und folgende: — Aus f) bei 0° nach e). — NH_3-Druck bei 20.5° 32.8 mm (bei 1.8 Mol. NH_3), 34.65° 140.5 (aus der Isothermen bei 1.8 bis 1.6 Mol. NH_3), 46.1° 346 (bei 1.8 Mol. NH_3). BILTZ (233, 236).

e) $4PbCl_2,13NH_3$. — Ist als Mischverb. von c), d) und f) zu betrachten. BILTZ (245). — Aus f) bei −21.2° und (vor d)) bei 0°. Man hält f) zwischen 0° und −21° (680 bis 230 mm Druck) und entfernt das unverbundene NH_3 bei −35° durch kurzes Evakuieren bei geöffnetem Hahn des Rk.-Gefäßes oder anteilweise durch abwechselndes Evakuieren des Gefäßes und Oeffnen des Hahns. Aus d) unter 376 bis 535 mm NH_3-Druck nicht zu erhalten. — NH_3-Druck bei −21.2° 34.1 mm (aus der Isothermen bei 2.7 Mol. NH_3), −11.1° 113.2 (bei 2.6 Mol. NH_3), 0° 360 (aus der Isothermen). — Gef. durch Erhitzen auf 200° bis 250° des bei 0° und 460 mm erhaltenen Bodenkörpers 3.29, 3.28 Mol. NH_3, des bei −11° und 415 und 680 mm dargestellten 3.24 und 3.22 Mol., des bei −21° und 230 mm bleibenden 3.29 Mol. BILTZ mit FISCHER (232, 236, 238).

f) $PbCl_2,8NH_3$. *Oktamminbleichlorid.* — Nach der Darst. unter a). Das Vol. des $PbCl_2$ wird das 4- bis 5fache. Das Diammin löst kein NH_3. — NH_3-Drucke

bei —78.5° 1.8 mm (aus der Isothermen bei 7.5 Mol. NH_3), —50.0° 26.6 (bei 6.1 Mol. NH_3), —21.2° 338 (aus der Isothermen bei 7.1 bis 6.0 Mol. NH_3). BILTZ (231, 235).

B. *Ammoniumbleichloride.* B.[1] *Mit zweiwertigem Blei.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Zu S. 358, Z. 2 v. o. — S. a. unter Pb, K und N.

Zu S. 358, Z. 6 v. o. — Zusatz von nahezu gesättigter $PbCl_2$-Lsg. (0.909 g in 100 ccm W.) zu NH_4Cl-Lsg. veranlaßt die Krist. des NH_4Cl in Würfeln. Die (wahren) Mischkristalle haben einfache Brechung, wohl weil der Gehalt an $PbCl_2$ sehr schwach ist. Oft erscheinen sie, namentlich bei etwas schneller Abscheidung, in Form eines Kreuzes mit sehr kurzen Armen. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 165).

f) $(NH_4)_4PbCl_6,H_2O$. — Zu S. 361, Z. 2 v. o. — K. FLECK (*Zur Kenntnis der Stanno- u. Plumboalkalidoppelhalogenide, Dissert., Bonn* (Hildesheim) 1915, 35).

IV. Blei, Chlor und Schwefel. A. *Bleisulfidchloride.* — Auf S. 365 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c[a]) $3PbS,PbCl_2$. — Aus sehr verd. $PbCl_2$-Lsg. durch Thioessigsäure in der Kälte. In der Wärme entsteht PbS. — Roter Nd. Sd. W. bräunt und zieht $PbCl_2$ aus. — Gef. 84.05 % Pb (ber. 83.21). N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 25, (1895) I, 352; *L'Orosi* 18, (1895) 198).

B. *Bleisulfatchlorid.* — Zu S. 365, Ende des vorletzten Absatzes. — Allmähliches Zufügen eines mit W. versetzten Gemisches von 90 T. H_2SO_4 (60° Bé.) mit 10 T. HCl (18° Bé.) zu $Pb(NO_3)_2$- oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Durch Behandeln mit wenig Alkali wird der Nd. als Farbe wertvoller. W. BELL u. TH. M., sowie A. G. FELL (*Engl. P.* 3133, 28. 11. 1866). — Auch aus $PbCl_2$ oder Bleioxychlorid (aus PbO und h. wss. NaCl) durch wenig H_2SO_4. TH. M. u. A. G. FELL (*Engl. P.* 1465, 17. 5. 1867).

V. Blei, Chlor und Fluor. A. *Bleifluoridchloride.* b) PbFlCl. — Zu S. 366, Z. 2 im 2. Absatz. — BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 4. Aufl. IV, 497). Man fällt neutrale NaFl-Lsg. mit stark überschüssiger nahezu gesättigter $PbCl_2$-Lsg., läßt stehen, filtriert, wäscht mit derselben $PbCl_2$-Lsg., dann mit W. und trocknet bei 140° bis 150°. G. STARCK (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 173, 175).

Zu S. 366, Ende des 2. Absatzes. — Gef. 13.58 u. 13.55 % Cl (ber. 13.56). STARCK (173).

Blei und Brom.

I. Bleibromide. B. $PbBr_2$. a) *Wasserfrei.* α) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 367, Z. 8 im 2. Absatz. — Aus Pb und Br bei Ggw. von abs. A. in einigen Stdn. [Vgl. S. 79.] J. NICKLÈS (*Compt. rend.* 52, (1861) 869; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 237). Ueber die oberflächliche B. aus Pb- und Br-haltiger feuchter Luft s. S. 823.

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Auf S. 368 lies im 2. Absatz, Z. 5 v. o.: — „Trichiten" (faserige Nadeln) statt „Trichter"; auf der folgenden Zeile „13" statt „11" und füge an: S. a. unter Pb und K [S. 536].

Auf S. 368, Z. 13 im 2. Absatz lies: — TH. HJORTDAHL (*Vidensk. Selsk. Forh.* 1878, Nr. 9; *Z. Kryst.* 3, (1879) 302).

Zu S. 368, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — $D.^{19.2}$ des gefällten 6.572. H. KECK bei F. W. CLARKE (*Am. Chem. J.* 5, (1883/4) 241).

2. *Thermisches.* — Zu S. 369, Z. 20 v. o. — Erstarrungspunkt 380°. G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 287).

Zu S. 369, Z. 22 v. o. — Unterkühlung beim Erstarren 3°. MÖNKEMEYER.

Zu S. 369, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Mol. Verdampfungswärme —28180 cal. Dampfdruck log P (in Atm.) = —28180 : 4.571 × 1/T + 5.183. Geringe Dissoziation. O. Bosse (*Dampfdrucke einiger Schwermetallsalze, Dissert., Danzig* 1922); H. v. Wartenberg u. O. Bosse (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 384).

γ) Chemisches Verhalten. 2. *Wasserstoff; Wasser; Alkalihydroxyde.* — Zu S. 371, Z. 2 im 2. Absatz. — H red. noch weniger als das $PbCl_2$ [S. 331]. Jouniaux.

Zu S. 371, Z. 5 nach der Tabelle. — Auflösungskonstante bei 25°, bezogen auf 1 ccm, 0.078. (Löslichkeit 0.974 g in 100 ccm W.) Spez. Leitfähigkeit bei $^1/_{1024}$ n. 0.000139, $^1/_{512}$ n. 0.000265, $^1/_{256}$ n. 0.000505. C. L. Wagner (*Z. physik. Chem.* 71, (1910) 423, 434).

6. *Organische Verbindungen.* — Zu S. 373, Z. 1 v. o. — Unl. in A. und in Ae. Nicklès.

Zu S. 373, Z. 2 v. o. — Swl. in wasserfreiem Aceton. A. Naumann (*Ber.* 37, (1904) 4328). [S. a. S. 142.]

Zu S. 373, Z. 6 v. o. — Ueber die Löslichkeit in Pyridin s. a. S. 511.

Zu S. 373, Ende des 1. Absatzes. — Unl. in Bromoform. H. Lecher u. A. Goebel (*Ber.* 54, (1921) 2227).

C. $PbBr_4$ (?). — Zu S. 373, Ende des Abschnitts C. — Bildet sich nicht beim Schütteln von $PbBr_2$ mit der Lsg. von Br in Bromoform. Lecher u. Goebel.

II. Blei, Brom und Sauerstoff. A. *Bleioxybromide.* e) $PbO,PbBr_2$. *β) Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* Pb(OH)Br. *Diol-diplumbo-bromid.* $[Pb_2(OH)_2]Br_2$. — So lies auf S. 374, Z. 1 im 3. Absatz v. u.

Zu S. 374, Z. 10 im 3. Absatz v. u. — 4. Aus der zu 500 ccm aufgefüllten zur Darst. von $[Pb_2(OH)_2](ClO_3)_2$ ($^1/_{20}$ Mol.) [S. 883] dienenden sd. Lsg. auf Zusatz von $^1/_{10}$ Mol. (10.3 g) NaBr in 250 ccm W. sofort. R. Weinland u. F. Paul (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 254).

Zu S. 374, Z. 5 v. u. im 3. Absatz v. u. — Weißliches staubfeines mikrokristallinisches Pulver. Weinland u. Paul.

Zu S. 374, vor Z. 3 v. u. — Gef. 68.30 ± 0.10 % Pb (3 Bestt.), 5.66 OH, 26.17 ± 0.34 Br (2 Bestt.) (ber. 68.13, 5.59, 26.28). Weinland u. Paul.

f) $2PbO,PbBr_2,xH_2O$. *α) Wasserfrei.* — So lies auf S. 375, 4. Absatz, Z. 1, lasse die Angaben dort folgen und füge an:

β) Mit 2 Mol. H_2O. $[Pb_3(OH)_4]Br$. *Tetro-triplumbo-bromid.* — Aus der zu 150 ccm aufgefüllten zur Darst. von $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$ ($^1/_{20}$ Mol.) [S. 883] dienenden h. Lsg. durch $^1/_{10}$ Mol. (11.9 g) KBr in 50 ccm W. sofort. — Gelbliches, am Lichte nachdunkelndes mikrokristallinisches Pulver. — Gef. (je 2 Bestt.) 73.25 ± 0.22 % Pb, 7.90 ± 0.005 OH, 18.81 ± 0.09 Br (ber. 73.18, 8.01, 18.82). Weinland u. Paul (255).

B. *Bleibromate.* B.[1] *Basisch.* a) $3PbO,Pb(BrO_3)_2,2H_2O$. — So lies auf S. 376, Z. 1 im 3. Absatz v. u., lasse dann diesen folgen und füge an:

b) $2PbO,Pb(BrO_3)_2,xH_2O$. *α) Mit 1 Mol. H_2O.* — Vielleicht $[Pb:O.Pb(OH)_2Pb](BrO_3)_2$. Weinland u. Paul (246). — Man kocht die Lsg. von 9.6 g ($^2/_{100}$ Mol.) $Pb(BrO_3)_2$ in 200 ccm W. mit 8.9 g ($^4/_{100}$ Mol.) PbO, filtriert und läßt erkalten. Aus der Mutterlauge d) in geringer Ausbeute. — Schwach gelbstichiges Pulver, u. Mk. länglich sechsseitige regelmäßige Täfelchen. — Gef. 67.19 ± 0.06 % Pb (2 Bestt.), 3.49 O, 27.78 ± 0.15 BrO_3 (2 Bestt.) (ber. 67.02, 3.45, 27.59). Weinland u. Paul (256).

β) Mit 2 Mol. H_2O. $[Pb_3(OH)_4](BrO_3)_2$. *Tetrol-triplumbo-bromat.* — Aus der auf 300 ccm verd. sd. mit $^1/_{10}$ Mol. (15.1 g) $NaBrO_3$ in 200 ccm W. ver-

setzten Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$ [S. 883] über Nacht. — Lichtorangefarbene Nadeln in halbkugeligen Drusen. — Gef. (wohl infolge geringer Beimengung einer stärker basischen Verb.) 68.06 ± 0.07 % Pb (5 Bestt.), 26.41 ± 0.16 BrO_3 (3 Bestt.) (ber. 65.74, 27.06). WEINLAND u. PAUL (255).

c) $3PbO,2Pb(BrO_3)_2,3H_2O$. *[Hexol-pentaplumbo-bromat.]* $[Pb_5(OH)_6](BrO_3)_4$. — Läßt sich betrachten als b, β) + d). WEINLAND u. PAUL (245). — Man versetzt die auf 250 ccm verd. Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. $[Pb_2(OH)_2](ClO_3)_2$ [S. 883] sd. mit der von $^1/_{10}$ Mol. (15.1 g) $NaBrO_3$ in 100 ccm W., filtriert und läßt erkalten. — Silberglänzende unregelmäßig sechsseitige Blättchen. — Gef. 62.52 ± 0.15 % Pb (4 Bestt.), 5.94 ± 0.05 OH (3 Bestt.), 31.35 ± 0.24 BrO_3 (4 Bestt.) (ber. 62.80, 6.19, 31.02). WEINLAND u. PAUL (256).

d) $PbO,Pb(BrO_3)_2,H_2O$. *Bzw.* $Pb(OH)BrO_3$. *Diol-diplumbo-bromat.* $[Pb_2(OH)_2](BrO_3)_2$. — Kochen von $^2/_{100}$ Mol. PbO mit $^2/_{100}$ Mol. $Pb(BrO_3)_2$ in 200 ccm W. oder von $^1/_{100}$ PbO mit $^2/_{100}$ $Pb(BrO_3)_2$ in 200 oder 400 ccm W. wie b, α). — Silberglänzende Blättchen von unregelmäßiger Begrenzung. WEINLAND u. PAUL (256). $K_3Fe(CN)_6$ führt in $[Pb_2(OH)_2]_2(BrO_3)[Fe(CN)_6],H_2O$ und in $[Pb_2(OH)_2]_2[Pb_3(OH)_4](BrO_3)_3[Fe(CN)_6]$ über. WEINLAND u. PAUL (247). — Gef. (wohl etwas mit einem stärker basischen Salze verunreinigt) 59.60 ± 0.26 % Pb (6 Bestt.), 4.88 ± 0.02 OH (3 Bestt.), 35.26 ± 0.12 BrO_3 (5 Bestt.) (ber. 58.84, 4.83, 36.33). WEINLAND u. PAUL (256).

B². *Normal.* $Pb(BrO_3)_2,H_2O$. — So lies auf S. 376, Z. 1 im vorletzten Absatz. Zu S. 376, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz. — Aus D. 4.95 (?) folgt Aeq.-Vol. 97.1. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42).

III. Blei, Brom und Stickstoff. A. *Bleibromid-Ammoniake(-Ammoniakate).* a) *Allgemeines.* — So lies auf S. 376, Z. 5 v. u. und fahre fort: — Wie bei $PbCl_2$ [S. 884] sind aus $PbBr_2$ und fl. NH_3 Verbb. mit 1, 2, 3, $5^1/_2$ und 8 Mol. NH_3 zu erhalten. Feste Lsgg. treten nicht auf. BILTZ (mit FISCHER) (231, 239). — Weiß. Dissoziationstempp. bei 100 mm NH_3-Druck und ungefähre ber. Dissoziationswärmen nach BILTZ (243):

1 Mol. $PbBr_2$ mit Mol. NH_3	1	2	3	$5^1/_2$	8
t°	+ 144	+ 42.5	— 9	— 23	— 38
Q	15.6	11.4	9.5	9.0	8.2

b) $PbBr_2,NH_3$. — Aus f) bei 110.6°. — NH_3-Druck bei 110.6° 16.7 mm, 139.4° 76.9, 156.6° 152.7, 184.35° 459. BILTZ (239).

c) $PbBr_2,2NH_3$. — Die Angaben auf S. 376, Z. 4 bis 1 v. u. und folgende: — Aus f) bei 34.4°. — NH_3-Druck bei 34.74° 57.8 mm, 55.6° 235.3, 61.2° 311.4. BILTZ.

d) $PbBr_2,3NH_3$. — Aus f) bei — 28° bis 0°. — NH_3-Druck bei — 28.7° 28.3 mm, 0° 188.3, + 18.5° 596. BILTZ.

e) $2PbBr_2,11NH_3$. — Mischverb. aus d) und f). BILTZ (245). — Aus f) bei — 52° bis 0°. — NH_3-Druck bei — 45° 17 mm, — 28° 71.9, 0° 432. BILTZ (238).

f) $PbBr_2,8NH_3$. — Nach a) bei — 78.5° unter ungefährer Vervierfachung des Vol. des NH_3. — NH_3-Druck bei — 52° 27.3 mm, — 29.4° 202.3, — 10.9° 700. BILTZ.

B. *Ammoniumbleibromide.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 377, Ende des 1. Absatzes. — $PbBr_2$ veranlaßt die Krist. des NH_4Br in Würfeln, die einfach

brechen. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 267); P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 165).

V. Blei, Brom und die übrigen Halogene. B. *Blei, Brom und Chlor.* B[1]. *Allein. Bleichloridbromide.* a) *Das System.* — S. 378, Z. 1 v. u. — F. MATTHES mit der Literaturangabe ist zu streichen. Er referiert nur MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 23).

Zu S. 378, letzte Zeile. — MATTHES mit Literatur ist zu streichen. Er gibt nur die Ergebnisse von MÖNKEMEYER wieder.

Auf S. 379, Z. 2 bis 3 v. o. lies: — K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 23).

b) *Allgemeine Darstellung der Verbindungen.* — Zu S. 379, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Gültigkeit des Teilungsgesetzes im Gleichgew. zwischen den Mischkristallen und ihren Lsgg.: G. MEYER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 42, (1923) 301).

Blei und Jod.

I. Bleijodide. B. PbJ_2. *Bleijodid.* a) *Kristalloides.* — Zu S. 381, Z. 2 v. o. — In der *Natur* als Anflug auf der Grube Cuatro Ties, Sierra Gorda bei Caracoles. FRENZEL (*Miner. Mitt.* [2] 11, (1890) 220).

α) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 381, Z. 6 v. o. — Ueber die oberflächliche B. auf Pb durch J-haltige feuchte Luft s. S. 823.

Zu S. 381, Z. 10 v. u. — Rhythmische Bänder, in denen die kleinen PbJ_2-Teilchen nicht zu größern zusammentreten, entstehen, wenn ein Tropfen konz. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. an den Rand eines Glases gebracht wird, das einen Tropfen verd. KJ-Lsg. auf einem Objektträger bedeckt. K. NOTBOOM (*Koll. Z.* 32, 247; *C.-B.* 1923, I, 1549).

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Zu S. 382, Z. 9 im 2. Absatz. — Dimorphie läßt sich thermisch nicht feststellen. K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 23).

Zu S. 382, anschließend an Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Beim Fällen von $Pb(NO_3)_2$ durch J in KJ-Lsg. entstehen zunächst J-Kristalle, an die sich Tafeln von PbJ_2 ansetzen. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 1, (1877) 490). [S. a. unter Pb und K, S. 539.]

2. *Thermisches.* — Zu S. 382, Z. 10 v. u. — Die in der Hitze dunkelroten Kristalle werden beim Abkühlen gelbrot und gelb. Beim Erwärmen werden die Farben in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. MÖNKEMEYER (22). — Verdampft bei gewöhnlicher Temp. stärker als die Oxyde [S. 848, 855, 858]. ZENGHELIS (222).

Zu S. 383, Z. 7 v. o. — Eine Umwandlung ergibt sich durch die Abkühlungskurve nicht. MÖNKEMEYER (22).

3. *Optisches und Magnetisches.* — Zu S. 383, Z. 6 im 2. Absatz. — S. a. unter 2.

γ) *Chemisches Verhalten.* 2. *Wasserstoff; Wasser; Alkalihydroxyde.* — So lies auf S. 384 im Anfange des letzten Absatzes und füge gleich an: — H red. bei Rotglut nicht, weder strömend noch im geschlossenen Rohr. A. JOUNIAUX (*Compt. rend.* 136, (1903) 1005).

3. *Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 385, Z. 4 im letzten Absatz. — Schnell l. in fl. NH_3. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 823, 828).

5. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 386, Z. 1 im 2. Absatz. — Fl liefert in der Kälte $PbFl_2$ unter Erglühen. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 258).

b) *Kolloides.* — Zu S. 389, Z. 7 des vorletzten Absatzes. — Diese Sole sind optisch negativ, haben aber positive Strömungsdoppelbrechung. Sie bestehen also aus Blättchen,

die sich mit der Symmetrieachse senkrecht zur Strömungsrichtung stellen. H. Zocher (*Z. physik. Chem.* 98, (1921) 293).

III. Blei, Jod und Stickstoff. B. *Bleijodid-Ammoniake.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung und Allgemeines.* — So lies auf S. 398, 3. Absatz v. u. und füge an diesen an: — Das durch Sättigen von festem PbJ_2 mit NH_3-Gas bei Zimmertemp. entstehende Tetrammin läßt sich zum Di- und Monammin abbauen. Ephraim. Die aus festem PbJ_2 und fl. NH_3 bei tiefer Temp. erhältliche Verb. mit 8 Mol. NH_3 [wie auf S. 884] liefert beim Abbau die Verbb. mit 5, 2, 1 und $^1/_2$ Mol. NH_3, zwischen letzterm und PbJ_2 wahrscheinlich Mischkristalle. Biltz (mit Fischer) (241, 242). Dissoziationstempp. bei 100 mm NH_3-Druck und ber. annähernde Dissoziationswärmen nach Biltz (243):

1 Mol. PbJ_2 mit Mol. NH_3	$^1/_2$	1	2	5	8
t°	+126	+88	+33	−3	−51.5
Q	14.4	13.2	11.3	9.7	7.8

Die weitere Anordnung wird statt der auf S. 398 und 399 folgende:

b) $PbJ_2,{}^1/_2NH_3$. — Aus g) bei 80° bis 115°. — [Gelb?] NH_3-Druck bei 110.6° 48.3 mm, 114.9° 63.9, 156.6° 361.5. Biltz (241, 242).

c) PbJ_2,NH_3. — Die Angaben im vorletzten Absatz auf S. 398 und folgende: — Aus g) bei 60°. — Hellgelb. NH_3-Druck bei 55.9° 11 mm, 80.2° 71, 111° 302.2. Biltz.

d) $PbJ_2,2NH_3$. — Die Angaben im letzten Absatz auf S. 398 und folgende: — Aus g) bei 0°. — Hellgelb. NH_3-Druck bei 16.5° 13.7 mm, 34.45° 111.7, 55.9° 317. Biltz.

e) $PbJ_2,4NH_3$. — Die Angaben im 1. Absatz auf S. 399 und folgende: — Ist wohl die unvollkommen aufgebaute Verb. f). Biltz (242).

f) $PbJ_2,5NH_3$. — Ist wohl eine Mischverb. von d) und g). Biltz (245). — Aus g) zwischen −78.5° und 0°. — Schwach hellgelb. NH_3-Druck bei −30.9° 9.8 mm, 0° 122, +16.5° 387.6, +17.1° 403. Biltz (241, 242).

g) $PbJ_2,8NH_3$. — Aus PbJ_2 und fl. NH_3 bei −78.5° unter Verdoppelung des Vol. — Weiß. NH_3-Druck bei −78.5° 6 mm, −56.5° 64.8, −34° 423. Biltz (240, 242).

V. Blei, Jod und die übrigen Halogene. B. *Blei, Jod und Chlor.* B.[1] *Allein. Normale Bleichloridjodide.* a) *Das System und Verschiedenes.* — Auf S. 403, Z. 6 im 2. Absatz lies statt „F. Matthes" usw.: — K. Mönkemeyer (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 26). [Matthes führt nur die Ergebnisse von Mönkemeyer an.]

Zu S. 404, Z. 2 v. o. — Aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. fällt durch ein Gemisch von HCl und HJ (u. Mk.) zunächst krist. $PbCl_2$, das bald in PbJ_2 übergeht. Wird eine $PbCl_2$ enthaltende Lsg. mit etwas HJ erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten $PbCl_2$ in Kristallen aus. An diese setzen sich dann in regelmäßiger paralleler Stellung gelbe hexagonale Tafeln von PbJ_2 an. Bei Ggw. von sehr wenig PbJ_2 erhält man zunächst äußerst feine lange Trichiten und an diesen blaßgelbe Prismen, vermutlich Mischkristalle von $PbCl_2$ mit PbJ_2. O. Lehmann (*Z. Kryst.* 10, (1885) 340).

C. *Blei, Jod und Brom.* C.[1] *Bleibromidjodide.* — Zu S. 406, Z. 1 dieses Abschnitts. — S. a. unter Pb, K, J und Br [S. 546, oben.]

a) *Das System und Allgemeines.* — Auf S. 406, Z. 6 in diesem Abschnitt lies statt „F. Matthes" usw.: K. Mönkemeyer (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 24). [Matthes führt nur die Ergebnisse von Mönkemeyer an.]

C.[4] *Bleichloridbromidjodid.* — Auf S. 407, Z. 6 v. u. lies und füge dann an: — F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **31**, (1911) 364, 385). Ordnet man unter dem Erhitzungsmikroskop $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2 sektorenförmig an, schm. und läßt abkühlen, so bleibt der mittlere Teil, in dem sich alle drei Schmelzflüsse berühren, länger fl. als die radialen Mischungszonen je zweier Verbb. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 324; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 1; *Molekularphysik*, Leipzig 1888, I, 753).

Blei und Phosphor.

I. Bleiphosphide. A. *Von verschiedener Zusammensetzung.* b) *Auf nassem Wege.* — Zu S. 408, Ende des 2. Absatzes. — So werden, selbst in mehreren Tagen, nur wenige Flocken erhalten. Saure Pb-Lsgg. geben keine Ndd. Mit großer Leichtigkeit: Man leitet PH_3 in die Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in KOH oder NH_3, wobei der braunschwarze Nd. sich zum großen Teil als glänzender Spiegel an die Gefäßwand legt und die Lsg. H_3PO_4 aufweist, wäscht mit verd. KOH und W. und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. Dabei wird die schwarze schmierige M. oberflächlich durch Oxydation grau. Sie nimmt (wie die Analysen erweisen) 7.5 bis 10% O auf. — Verglimmt, zuweilen schon beim Reiben in der Achatschale, immer beim Erwärmen an der Luft mit einem P-Flämmchen. Beim Erhitzen im CO_2-Strom bleibt der gesamte P im graubraunen Rückstand. K. verd. Säuren zers. Ll. in HNO_3. Konz. H_2SO_4 entw. neben PH_3 nicht SO_2. P. KULISCH (*Ann.* **231**, (1885) 344).

B. Pb_3P_2. — Man läßt zu alkoh. KOH in einem von PH_3 durchströmten Erlenmeyer langsam so viel alkoh. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ tropfen, daß in der Fl. noch OH'-Ionen bleiben, filtriert und wäscht mit A. Schlechtes Filtrieren und trübes Filtrat weisen auf Beimengung von Pb hin. Beim Absaugen sinkt der P-Gehalt um 1 bis 2%. Natriumplumbitlsg. liefert Ndd. mit 2 bis 4% P. — Schwarze Flocken. Zers. sich so leicht, daß bei der Darst. auf den Kolbenwänden meist ein Pb-Spiegel erhalten wird. W. und Laugen zers. schon in der Kälte langsam; konz. oder w. liefern Pb, PH_3 und H_3PO_4. Verd. Säuren entw. reichlich PH_3, den k. konz. HNO_3 zum Teil oxydiert. Wrkg. anderer Reagentien wie nach KULISCH unter A, b). — Gef. Pb : P = 3.026 (3.044) : 2; 9.01 (8.96)% P (ber. 9.08). A. BRUKL (*Z. anorg. Chem.* **125**, (1922) 255).

C. PbP_5. — Er folgt der Abschnitt I., B. von S. 408.

II. Blei, Phosphor und Sauerstoff. B. *Bleiphosphite.* b) *Normal.* $PbHPO_3$. — Zu S. 409, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Die h. Lsg. in 30%ig. HCl läßt $PbCl_2$ in rhombischen Blättchen krist. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 262).

E. *Bleiphosphate.* E.[1] *Die Systeme.* a) *Das System PbO-P_2O_5.* — So lies auf S. 410, Z. 1 im letzten Absatz, lasse den Abschnitt bis S. 411, Ende des 1. Absatzes folgen und füge an:

b) *Das System PbO-$Pb_3(PO_4)_2$.* — Die Abkühlungskurve ergibt die beim Schm. beständigen Verbb. $8PbO,P_2O_5$ oder $5PbO,Pb_3(PO_4)_2$ bei 42.02% (16.66 Mol.-%) $Pb_3(PO_4)_2$ und 860°, sowie $4PbO,P_2O_5$ oder $PbO, Pb_3(PO_4)_2$ bei 78.50% (50 Mol.-%) und 980° mit Umwandlung bei 256°. Für die B. von $10PbO,3P_2O_5$ oder $PbO,3Pb_3(PO_4)_2$ sind keine Anzeichen vorhanden. Eutektika bei 25.69% (8.67 Mol.-%) und 820°, 52.18% (23.11 Mol.-%) und 840°, 87.92% (66.66 Mol.-%) und 970°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 55 [II]).

E.[2] *Blei(2)orthophosphate.* 1. *Basisch.* b) $8PbO,P_2O_5$. — Zu S. 411, 3. Absatz. — *Bzw.* $5PbO,Pb_3(PO_4)_2$. — S. unter E[1], b).

e) $4PbO,P_2O_5$. — Zu S. 411, Z. 1 im 3. Absatz v. u. — S. unter E[1], b).

2. *Normal.* a) *Tertiär.* $Pb_3(PO_4)_2$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 412, Z. 2 im 2. Absatz. — Bei langsamem Erkalten der Schmelze farblose durchsichtige und stark glänzende lange hexagonale Prismen, zuweilen mit Basis. Einachsig, negativ, ohne optische Anomalien; stark doppelbrechend; $\omega = 1.9549$ (B), 1.9702 (D), 1.9994 (F); $\varepsilon = 1.9232$, 1.9364, 1.9618. Dispersion stärker für ω als ε. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 45, 1; *Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 237).

Zu S. 412, Z. 4 im 2. Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme 0.0798 (64.7). REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129). — Der Umwandlungspunkt bei 782° konnte nicht gef. werden. Schmp. 1015°. ZAMBONINI. Erstarrungspunkt 1014°. 1006° kommt der mit wenig PbO und äußerst wenig eines unbekannten Körpers verunreinigten Verb. zu. M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] 27, (1918) I, 143 [I]; II, 42).

Zu S. 412, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — HNO_3 zers. wie das $Pb_3(AsO_4)_2$ [S. 673]. DUVILLIER.

b) *Sekundär.* $PbHPO_4$. — Zu S. 413, Z. 6 v. o. — Triklin-rhombisch. D. 5.661. Aeq.-Vol. 53.6. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42, 44).

E[5]. *Bleipyrophosphate.* b) *Normal.* $Pb_2P_2O_7$. — Zu S. 415, Z. 2 im letzten Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.0821 (48.3). REGNAULT.

V. Blei, Phosphor und Halogene. A. *Bleifluoridphosphat.* $PbFl_2,3Pb_3(PO_4)_2$. *Fluorpyromorphit.* — Zu S. 423, Z. 2 und 4 im 3. Absatz. — Der Höchstpunkt der Erstarrungskurve bei 1098° und 90.85 % (75 Mol.-%) $Pb_3(PO_4)_2$ entspricht der Verb. Keine Umwandlung beim Erstarren. Vielmehr Abscheidung von etwas eutektischer Mischung aus Verunreinigungen des $Pb_3(PO_4)_2$ (hauptsächlich PbO). — Bis 1 cm lange und 1 mm dicke sechsseitige Prismen. Kristallographisch nicht bestimmbar. Isomorph mit der Cl-Verb., den V- und As-Verbb. Mit den Bestandteilen unbegrenzt mischbar. Eutektika bei 14.82 % (5 Mol.-%) $Pb_3(PO_4)_2$ und 698°; bei 98.40 (95) % und 1004°. AMADORI (I; II, 43, 70). [An dieser Stelle auch die früheren Angaben.]

B. *Bleichloridphosphite.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — So lies auf S. 423, Z. 1 im 3. Absatz v. u., lasse dann diesen folgen und füge an:

b) $PbCl_2,PbHPO_3,H_2O$. *Phosphito-diplumbo-chlorid.* — Konstitution bei WEINLAND u. PAUL (250). — Man setzt zur sd. Lsg. von $PbCl_2$ in möglichst wenig W. so viel H_3PO_3, daß sich das zunächst ausgeschiedene $PbHPO_3$ wieder löst. Aus der Lsg. von $PbHPO_3$ in 30 %ig. HCl nicht zu erhalten. — Seidenglänzende Nädelchen. — Gef. 70.80 % Pb, 11.98 Cl, 14.02 HPO_3 (ber. 71.03, 12.16, 13.72). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 262).

C. *Bleichloridphosphate.* C[1]. *Das System.* — So lies auf S. 423, Z. 1 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Die Erstarrungskurve der Schmelzen der Bestandteile gibt als Höchstpunkt bei 89.74 % (75 Mol.-%) $Pb_3(PO_4)_2$ und 1156° die Verb.; ferner Eutektika bei 12 % (4.44 Mol.-%) und 480°, bei 98.5 % (95.75 Mol.-%) und 996°. Weder die künstliche noch die natürliche Verb. hat einen Umwandlungspunkt, den W. EISSNER (*Dissert., Leipzig* **1913**; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, I, 205) zu 670° (Schmp. 1103°) angibt. AMADORI (II, 49).

C[2]. *Einzelne Verbindungen.* — Es folgen a), b), c) von S. 423 bis 426 mit folgenden Ergänzungen:

a) $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 423, Z. 1 und 2 im vorletzten Absatz. — Ist komplexer *Bleiphosphatapatit* $[Pb\{(PbPO_3.O)_2Pb\}_3]Cl_2$. A. WERNER (*Ber.* 40,

(1907) 4448). — Entstehung in Roure und Rosiers (Pontgibaud) durch Einw. von Apatit-Lsg. in CO_2-W. auf Bleiglanz. Pseudomorphosen auf diesem, Cerussit und Quarz. F. GONNARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 77).

Zu S. 423, Z. 14 im vorletzten Absatz (Darst. 3.). — Man läßt die 40% $PbCl_2$ enthaltende Schmelze von $Pb_3(PO_4)_2$ langsam erkalten, bis gegen 1000° unter Verflüchtigung des meisten sie umgebenden $PbCl_2$ sich Kristalle ausscheiden und wäscht mit w. Wasser. AMADORI (II, 70).

Zu S. 423, letzte Zeile. — Nach (3) strohfarbene etwa 0.5 mm dicke sechsseitige [hexagonale] Prismen; a:c = 1:0.73358; $(10\bar{1}1):(\bar{1}011) = 80°\ 32'$, $(10\bar{1}1):(0001) = {*}40°\ 16'$, $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = {*}49°\ 44'$, $(10\bar{1}0):(01\bar{1}1) = {*}71°\ 8^2/_3{}'$, $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 37°\ 42^5/_6{}'$. [Vergleich mit natürlichen Kristallen im Original.] AMADORI (II, 71).

Zu S. 424, Z. 2 v. o. — Krist. wohl aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft-CO_2 zu erhalten. G. CESÀRÒ (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 327).

Zu S. 424, Z. 20 v. o. — Die glänzende Orangefarbe wird nicht durch Cr, die grüne nicht durch Fe^{II} verursacht. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 91, 94).

Zu S. 424, Z. 15 v. u. im 1. Absatz. — Bildet mit den Bestandteilen eutektische Gemenge. Aus den Schmelzen mit der Fl-Verb., mit Mimetesit oder Vanadinit Mischkristalle. AMADORI (II). [An dieser Stelle auch die Angaben unter AMADORI (I).]

Zu S. 424, Z. 12 v. u. im 1. Absatz. — Die Radioaktivität steht im Zusammenhang mit der Färbung; grüne Proben haben viel, braune wenig Ra. In 1 g Mineral sind 8.44×10^{-13} bis 1.30×10^{-9} g Ra, 9.88×10^{-5} bis 1.17×10^{-4} g Th. Verschiedenheiten treten auch in demselben Fundgebiet auf, aber nicht in den einzelnen Teilen gleichförmiger Kristalle. M. BAMBERGER u. G. WEISSENBERGER (*Monatsh.* **36**, (1915) 169). Radioaktiv sind auch Pyromorphite aus Sardinien, L. FRANCESCONI, L. GRANATA, A. NIEDDU u. G. ANGELINO (*Gazz. chim. ital.* **48**, (1918) I, 112), (von Gennamari Ingurtosu). E. PUXEDDU u. A. MARINI (*Ann. Chimica appl.* **13**, (1923) 34). — JANNETAZ auch *Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 133).

Zu S. 424, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Erstarrungspunkt des von PbO völlig freien 1156°. Beim Abkühlen keine Umwandlung. AMADORI (I).

Zu S. 424, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Die mit Apatit isomorphen Kristalle des Pyromorphits werden durch Erhitzen in demselben Sinne elektrisch wie jener: Beim Erkalten werden die Enden der Hauptachse (Endflächen und umliegende Pyramidenflächen) positiv, die seitlichen Prismenflächen negativ. W. G. HANKEL (*Wied. Ann.* **18**, (1883) 423). Wird bei heftigem Schütteln im glühenden hoch evakuierten Felsenglasrohr, wobei er vollständig zerstäubt, negativ geladen. DE. 5.9 statt unter 5, weil die Struktur durch das Glühen nur an der Oberfläche vollständig verändert ist. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* **5**, (1921) 246, 251).

Zu S. 424, Z. 3 v. u. — Die verschiedenen Arten Pyromorphit scheinen nur wenig in ihrer Zus. voneinander abzuweichen: Orangefarbener (grüner, gelber) von Leadhills gab 81.4 (—, 81.6)% PbO, 2.6 (2.6, 2.8) Cl, 15.7 (15,9, 15.9) P_2O_5 (ber. 81.7, 2.6, 15.6). COLLIE (93).

Zu S. 425, Ende des 3. Absatzes v. u. — Grünbleierz [Pyromorphit oder Mimetesit?] aus Neu-Bulach, unweit Calw im württemberg. Schwarzwald mit 1.6% Cu, 0.02 Ag, 0.002 Au. A. SCHMIDT (*Z. prakt. Geol.* **27**, (1919) 157). — Al-haltige Abarten s. S. 602 und 603. — Viele Analysen anderer Forscher und eigene bei AMADORI (II, 88, 92).

Auf S. 426 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

C.ª *Bleifluoridchloridphosphat. Fluorchlorpyromorphit.* — Aus den Schmelzen krist. Mischkristalle. AMADORI (II, 63).

D. *Bleibromidphosphit.* $2PbBr_2,PbHPO_3,H_2O$. — Konstitution: WEINLAND u. PAUL (250). — 1. Entsprechend B, b). — 2. Aus der h. Lsg. von $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](BrO_3)_2$ in 80%ig. H_3PO_3. — Weiße seidenglänzende dünne oft cm-lange Nädelchen. Bei 120° wasserfrei. — Gef. [nach (2)?] 59.50 ± 0.20% Pb (3 Bestt.), 30.49 ± 0.06 Br (2 Bestt.), 7.66 ± 0.19 HPO_3, 1.68 H_2O (ber. 59.81, 30.76, 7.70, 1.73). WEINLAND u. PAUL (261).

D.ª *Bleibromidphosphat.* $PbBr_2,3Pb_3(PO_4)_2$. — So lies auf S. 426, Z. 1 im Abschnitt D. und fahre fort: — Konstitution entsprechend derjenigen der Cl-Verb. [S. 891]. WERNER.

Blei und Bor.

B. *Bleiborate.* c) *Normal.* PbO,B_2O_3,H_2O. — Zu S. 427, Z. 16 v. u. — Spez. (Mol.-) Wärme des wasserfreien geschm. 0.0905 (26.5). REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129).

d) *Sauer. Bleipolyborate.* d³) $PbO,2B_2O_3,4H_2O$. — Zu S. 428, Z. 4 in diesem Abschnitt. — Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.1141 (41.4). REGNAULT.

Blei und Kohlenstoff.

I. Blei und Kohlenstoff allein. *Bleicarbid* (?). — Zu S. 429, Z. 2 im 3. Absatz v. u. — S. a. S. 824.

Zu S. 429, Ende des 3. Absatzes v. u. — 4. Reduktion von PbO durch CaC_2 [S. 26] führt zu Pb, da ein Carbid nicht besteht. MOISSAN.

III. Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Bleicarbonate.* A.¹ *Allgemeines über Kristalloide.* — Zu S. 430, Z. 9 im 2. Absatz. — Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ bei gewöhnlicher Temp. sowie Na_2CO_3 bei 60° bis 80° fällen Pb-Salze etwas schwieriger als Hg-Salze, leichter als viele andere. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **609**; *C.-B.* **1916**, II, 840).

A.² *Basisch.* g) $3PbO,2CO_2,H_2O$. g³) *Im Laboratorium dargestelltes.* α) *Künstlicher Hydrocerussit.* — Zu S. 434, Z. 9 im vorletzten Absatz. — L. BOURGEOIS auch (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1642).

g⁴) *Bleiweiß.* α) *Geschichte, Verwendung und Natur.* — Zu S. 436, Z. 4 v. u. — Das holländische Verf. kam aus China nach Holland. W. H. ADOLPH (*Scient. Monthly*, Mai **1922**; *Chem. Met. Engng.* **26**, (1922) 914).

β) *Darstellung.* β⁴) *Andere Nichtniederschlagsverfahren.* — Zu S. 442, Z. 2 v. o. — Essigsäure und W. werden durch Behälter an den Längswänden einer Drehtrommel in regelbaren Mengen aus Vorratsgefäßen entnommen und nach Erhitzung in doppelwandigen Röhren auf das Pb gesprüht, das mit CO_2 an der einen Schmalseite der Trommel eingeführt wird. NATIONAL LEAD CO. (*Franz. P.* 537325, 23. 6. 1921).

γ) *Eigenschaften.* — Zu S. 451, letzte Zeile im zweiten Absatz. — Diffusion der strahlenden Wärme: L. GODARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 547).

A.³ *Normal.* $PbCO_3$. a) *Kristalloid.* α) *Vorkommen.* — Zu S. 454, Z. 2 im 2. Absatz. — Entstehung in Roure und Rosiers (Pontgibaud) durch Einw. von Apatit-Lsg. in CO_2-W. auf Bleiglanz. F. GONNARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 77).

β) *Bildung und Darstellung.* β¹) *Aus Blei und festen Bleiverbindungen.* — Zu S. 454, Z. 14 im letzten Absatz (Darst. 5.) = Vgl. a. oben die B. in der Natur.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 456, Z. 15 im 2. Absatz. — Nach (13) und (14) mikrokristallines körniges Pulver. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* **56**, (1923) 287).

Zu S. 458, Z. 1 im 2. Absatz. — Cerussit ist 8.4 bis 8.6 mal so hart wie Speckstein. F. PFAFF (*Sitzungsber. Erlangen*, Juli **1883**; *Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1884**, 255; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 532).

Zu S. 458, Z. 2 im 2. Absatz. — Nach D. 6.6 Aeq.-Vol. 40.5. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 42).

Zu S. 458, Z. 11 im 2. Absatz. — Mittlerer Brechungsindex von Cerussit 1.977; Brechungsvermögen 0.441. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* **2**, (1878) 1; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 313).

Zu S. 458, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme von Weißbleierz 0.0814 (21.7), NEUMANN (*Pogg.* 26, (1831) 1); 0.0791 (21.1) (klare Kristalle von der Washington-Grube, Davidson Co., Nordcarolina; 16° bis 50°). H. KOPP (*Ann. Suppl.* 3, (1864/5) 103, 295). — Die Verteilung der beim Erhitzen von Cerussit von Wolfach erzeugten el. Spannungen (beim Erkalten positiv auf den Enden der Hauptachse, negativ auf den Mittelkanten und den anliegenden Stücken der Pyramidenflächen, schwach positiv oder negativ oder unel. auf einigen Eckpunkten der Basis und einem Teil der Polkanten) läßt sich nur erklären, wenn die Kristalle als Sechslinge betrachtet werden. W. G. HANKEL (*Sächs. Ber.* 1881; *Wied. Ann.* 18, (1883) 426).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 460, Z. 11 im 2. Absatz. — Lösungsgeschwindigkeit in 10%ig. HNO_3 für Cerussit die 0.757 fache des Kalkspats. W. SPRING (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 176). [Einzelangaben im Original.]

Zu S. 460, Z. 18 im 2. Absatz. — H_2S unter Druck führt in krist. PbS über. STOKES. [Näheres S. 869.]

A[4]. *Saure Bleicarbonate.* a) $4PbO,5CO_2$ [?]. — Auf S. 462, Ende des 3. Absatzes lies: — B. BOUSSINGAULT.

B. *Bleiacetate.* B[2]. *Pb[II]-Verbindungen.* a) *Basisch.* a[8]) $3PbO,Pb(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. — Zu S. 464, Z. 6 im 3. Absatz. — Eingießen von NH_3 in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. Neben PbO und $3PbO,H_2O$ [S. 185 u. 844]. PAYEN; KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281).

b) *Normal.* $Pb(C_2H_3O_2)_2$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 471, Z. 4 bis 7 im letzten Absatz. — S. a. S. 474 und unten bei β[2]).

Zu S. 471, nach Z. 3 v. u. — Man entwässert β) in der Leere über konz. H_2SO_4 und etwas KOH, löst in überschüssiger 99.4%ig. Essigsäure, dest. sie möglichst über P_2O_5 bei 30 mm ab und entfernt den Rest durch Trocknen wie vorher. So frei von basischem Acetat und analysenrein. C. SCHALL u. W. MELZER (*Verh. Ges. Naturf.* 1922); C. SCHALL (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 506).

Zu S. 472, Z. 4 v. o. — Schmp. 204°. SCHALL u. MELZER.

Zu S. 472, Z. 18 v. u. — Löslichkeit

bei t°	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
g in 100 g W.	19.7	23.7	29.3	35.6	44.3	55.2	69.7	88.9	116.0	153.0	221.0
in % der Lsg.	16.5	19.4	22.8	26.4	30.7	35.6	41.1	47.1	53.7	60.7	67.6

Diese durch Schweben eines Schwimmers ermittelten Zahlen fallen bei niedrigen Tempp. mit den gravimetrisch bestimmten zusammen, sind bei höheren größer, weil das durch Hydrolyse entstehende basische Acetat die Löslichkeit beeinflußt. M. L. DUNDON u. W. E. HENDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 44, 1196; *C.-B.* 1922, III, 699).

Zu S. 472, Z. 13 v. u. — L. in 99.4%ig. Essigsäure zu 1.89 g-Mol./l. Spez. ($\varkappa \times 10^7$) und Aequivalent-Leitfähigkeiten (Λ) sowie Temp.-Koeffizienten (c) dieser Lsgg.:

1000 η	$\varkappa_{18^0}$	$\varkappa_{25^0}$	Λ_{18^0}	Λ_{25^0}	c
2	1093.8	1188.6	0.05469	0.05943	0.01200
1	518.4	561.7	0.05184	0.05617	0.01193
1/2	210.6	227.6	0.04212	0.04552	0.01152
1/4	63.4	67.9	0.0254	0.0272	0.01104
1/8	30.7	32.4	0.0246	0.9259	0.00791
1/16	16.9	17.4	0.0270	0.0278	0.00423
1/32	6.5	6.8	0.021	0.022	0.0068

SCHALL u. MELZER.

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Zu S. 473, Ende des 1. Absatzes. — In der Verb. ist jedenfalls ein Komplex enthalten, denn es sind Nitrate und Perchlorate von $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2]$, $[Pb_2(C_2H_3O_2)_3]$, $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4]$ und $[Pb_4(C_2H_3O_2)_5]$ [s. unten] darstellbar. R. WEINLAND u. R. STROH (*Ber.* 55, (1922) 2219].

β[1]) *Darstellung.* — Zu S. 473, Z. 15 u. u. (Darst. 3). — Man erwärmt Essigsäureäthylester gelinde mit W. und PbO, läßt die Rk. von selbst weiter gehen und kühlt zuletzt ab. SOC. CAMUS, DUCHEMIN & CIE. u. G. CRIQUEBOEUF (*Franz. P.* 521766, 16. 5. 1916).

β[2]) *Eigenschaften.* — Zu S. 474, Z. 11 im 2. Absatz. — Kleine Kristalle, von denen aus größere nach der Umgebung wandern, am Pol eines starken Magneten, der auf einer Glasplatte steht, die mit einer mit Gummilsg. (1/5) versetzten $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. bedeckt ist. C. DECHARME (*Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 71).

Zu S. 474, Z. 16 v. u. — Ueber H_2SO_4 in wenigen Stunden wasserfrei. I. PLÖCHL (*Ber.* 13, (1880) 1646).

Zu S. 474, Z. 11 v. u. — Bei 100° geht außer H_2O teilweise Essigsäure fort. PLÖCHL.

Zu S. 474, Z. 4 v. u. — Ll. in fl. NH_3. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Ann. Chem. J.* 20, (1898) 828).

Zu S. 475, Z. 4 v. o. — L. in 15 bis 16 T. 80 %ig. A. bei 19°, in stärkerm viel weniger. PLÖCHL.

Zu S. 475, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — L. in 99.4 %ig. Essigsäure zu 3.64 g-Mol./l. Spez. ($\varkappa \times 10^7$) und Aequivalentleitfähigkeit (Λ) sowie Temp.-Koeffizienten (c) dieser Lsgg.:

1000 η	$\varkappa_{18°}$	$\varkappa_{25°}$	$\Lambda_{18°}$	$\Lambda_{25°}$	c
2	1422.0	4707.4	0.22110	0.23537	0.00922
1	1293.7	1377.4	0.12937	0.13774	0.00924
1/2	481.4	512.4	0.09628	0.10248	0.00920
1/4	156.3	166.4	0.06252	0.0666	0.00923
1/8	56.8	60.4	0.0454	0.0483	0.00905
1/16	26.4	28.1	0.0422	0.0450	0.00920
1/32	14.6	15.8	0.0467	0.0506	0.01174

SCHALL u. MELZER. — Unl. in wasserfreiem Aethylacetat. E. ALEXANDER (*Rkk. von Salzen in Aethylacetat, Dissert., Gießen* 1899); A. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 3601).

δ) *Wäßrige Lösungen.* — Gleich hier hinter lies auf S. 475, Z. 1 im letzten Absatz: — In ihnen ist $[Pb(C_2H_3O_2)_2](C_2H_3O_2)_2$ anzunehmen, wie aus den Umsetzungen mit $KBrO_3$ und Natriumpikrat hervorgeht. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 243).

δ[1]) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 476, nach den Tabellen der D.D. — *Oberflächenspannung* von 0.5 n. Lsg., ber. aus dem Tropfengew.: J. L. R. MORGAN u. W. W. McKIRAHAN (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 1759).

Zu S. 477, Anfang des 2. Absatzes. — *Spezifische Wärme* der Lsg. von 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 200 Mol. W. (D^{15}. 1.063) 0.9322, in 100 Mol. W. (1.122) 0.8797, in 50 Mol. W. (1.228) 0.7925, in 25 Mol. W. (1.402) 0.6824. MARIGNAC bei TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 353).

Zu S. 477, vor Z. 21 v. u. — Ueber die anormale Dampfspannungserniedrigung s. a. G. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] 35, (1887) Nr. 9).

Zu S. 478, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Der el. Widerstand wächst beim Stehen etwas, mehr beim Erhitzen. Aus mehreren Mol. bildet sich ein basisches Salz nicht mehr, wenn die Verd. so weit getrieben wird, daß die

Lsg. nur noch 1 Mol. hat. Der Wert des el. Widerstandes geht also durch einen Höchstpunkt und nimmt dann mit wachsenden Mengen W. ab. Die umgekehrte Rk. verläuft zwischen 1 Mol. basischem Salz und 1 oder mehreren Mol. freier Säure. G. FOUSSEREAU (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1266, 1267 [I]). [S. a. unter δ[1].]

Zu S. 478, Ende des vorletzten Absatzes. — Potentialdifferenz zwischen einer Lsg. und einer andern von der halben Konz. (elektromotorische Verdünnungskonstante) 2.6 Millivolt. J. MOSER (*Monatsh.* 7, (1886) 273). [Vgl. J. MIESLER (*Monatsh.* 8, (1887) 193).]

δ[2]) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 478, Z. 6 v. u. — Bei 100° [und darunter, FOUSSEREAU (I, 1265)] beginnt in verd. Lsg. umkehrbare Zers. Der Widerstand bei der Konz. $^1/_{4836}$ ($^1/_{783.9}$ äq.) wird nämlich von 216300 in der Kälte 219700 durch 40 Min. langes Erhitzen auf 100°. Er beträgt nach 3 Tage langem Erkalten 217100. G. FOUSSEREAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) 563). [S. a. oben.]

Zu S. 478, Z. 4 v. u. — *Wasserstoff* unter Druck fällt [S. 833] bei höherer Temp. Pb, bei niedrigerer basisches Salz. IPATJEW u. WERCHOWSKI.

Zu S. 479, Z. 15 v. u. im vorletzten Absatz. — $KBrO_3$ führt in $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](BrO_3)_2$ über. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 480, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — [Ueber Einw. von A. s. a. S. 475.] Die h. Lsg. von 3 T. gibt mit der von 1 T. Bleiformiat nach Erkalten und einigem Stehen oder Zusatz von A. kugelförmig vereinigte Nadeln von $Pb_2(CHO_2)(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$. [Näheres im Original.] PLÖCHL (1645). — Digallussäure (wss. Lsg.) fällt einen gelbgrauen amorphen dicken Nd., l. in verd. Essigsäure. C. BÖTTINGER (*Ber.* **17**, (1884) 1477). — Natriumpikrat liefert $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](C_6H_2(NO_2)_3O)_2,H_2O$ [S. 897]. WEINLAND u. PAUL.

B.[3] *Pb^IV-Verbindung.* $Pb(C_2H_3O_2)_4$. — Zu S. 481, letzte Zeile. — Hier lies: (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 474). Entsteht auch als primäres Zwischenprod. bei Elektrolyse des geschm. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, zerfällt aber durch die Wärme sekundär in die Ansgangsverb., C_2H_6 und CO_2. C. SCHALL (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 506).

C. *Bleioxalate.* C[2]. *Normal.* PbC_2O_4. — Zu S. 484, Z. 4 im 2. Absatz. — HNO_3 löst (h.) zu $[Pb_2C_2O_4](NO_3)_2,2H_2O$; $HClO_4$ (h.) zu $[Pb_2C_2O_4](ClO_4)_2,3H_2O$ oder $[Pb_4(C_2O_4)_3](ClO_4)_2,5H_2O$. [S. diese Verbb.] R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 244).

IV. Blei, Kohlenstoff und Stickstoff. B. *Mit Sauerstoff.* — Auf S. 490 ist hinter Verb. c) einzufügen:

c[a]) *Bleinitratacetate. Bleiacetatonitrate.* — Konstitution und Leitfähigkeit wie bei den Perchloratacetaten [S. 899].

α) $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4](NO_3)_2,H_2O$. — Man läßt die mit 2.8 ccm 62 %ig. HNO_3 (0.04 Mol.) versetzte Lsg. von 22.8 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ (0.06 Mol.) in 10 ccm W. über H_2SO_4 bis zur Sirupdicke verdunsten, saugt den dicken Brei ab und streicht auf Thon. [Trocknen über H_2SO_4?] — Mkr. Nädelchen. Aus W. nicht umkristallisierbar. — Gef. 62.19 % Pb, 12.55 NO_3, 23.68 $C_2H_3O_2$ (ber. 62.18, 12.40, 23.62). R. WEINLAND u. R. STROH (*Ber.* **55**, (1922) 2224).

β) $[Pb_2(C_2H_3O_2)_3]NO_3,H_2O$. *Diplumbo-triacetato-nitrat.* — Entsprechend α) bei $HNO_3 : Pb(C_2H_3O_2)_2 = 1:2$ — Nädelchen, häufig strahlenförmig. Aus W. nicht umkristallisierbar. — Gef. 61.56 % Pb, 9.48 NO_3, 26.02 $C_2H_3O_2$ (ber. 61.71, 9.24, 26.37). WEINLAND u. STROH (2225).

γ) $[Pb_3(C_2H_3O_2)_2](NO_3)_4$. *Diacetato-triplumbo-nitrat.* — Eindampfen von 30 ccm der zur Darst. von $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2$ ($^1/_{40}$ Mol.) benutzten Lsg. mit der von 4.3 g ($^1/_{20}$ Mol.) $NaNO_3$ in 10 ccm W. auf dem Wasserbade. —

Kristallinisch-körnige Häufung. — Gef. im Mittel aus 3 u. 2 Bestt. 60.14 ± 0.04 % Pb, 23.95 ± 0.25 NO_3 (ber. 60.36, 24.09). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 251).

f) *Bleinitratoxalate.* f[2]) *Normal.* $Pb_2(NO_3)_2(C_2O_4),2H_2O$. *Bzw.* $[Pb_2C_2O_4](NO_3)_2,2H_2O$. *Oxalato-diplumbo-nitrat.* — So lies auf S. 490, Z. 1 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Konstitution: WEINLAND u. PAUL (244).

Zu S. 490, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Aus $^1/_{20}$ Mol PbC_2O_4 in 70 ccm h. 30 %ig. HNO_3 sofort. WEINLAND u. PAUL (252).

Zu S. 290, Z. 2 im letzten Absatz. — Ziemlich dicke unregelmäßig begrenzte Blättchen. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 290, Z. 2 v. u. — Gef. nach (1) 62.35 % Pb, 18.02 NO_3, 13.05 C_2O_4 (ber. 62.55, 18.72, 13.29). WEINLAND u. PAUL.

An den Schluß von S. 490 füge an:

g) *Bleiacetatpikrat.* $Pb(C_2H_3O_2)_2,Pb[C_6H_2(NO_2)_3O]_2,H_2O$. *Bzw.* $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2][C_6H_2(NO_2)_3O]_2,H_2O$. — 1. Man setzt zur Lsg. von 15.2 g ($^1/_{25}$ Mol.) $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in 25 ccm W. die ber. Menge Natriumpikratlsg., filtriert von dem sofort abgeschiedenen dunkelgelben körnigen Nd. und läßt krist. — 2. Aus der zur Darst. von $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2$ benutzten Lsg. [S. 899], die k. oder h. mit 5%ig. Natriumpikratlsg. so lange versetzt ist, wie sie klar bleibt, in kurzem. — Citronengelbe lange abgeschrägte Tafeln (1) oder Prismen (2). Das trockne verpufft beim Erhitzen. WEINLAND u. PAUL (251).

	Berechnet	WEINLAND u. PAUL. Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pb	40.44	40.71 ± 0.02	40.61 ± 0.06
Pikrinsäure	44.52	44.40 ± 0.005	44.24 ± 0.02

Mittel aus je 2 Bestt. WEINLAND u. PAUL.

V. Blei, Kohlenstoff und Schwefel (Selen). A. *Allein und mit Sauerstoff.* a) *Bleithiocarbonate.* — Auf S. 491 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

a[3]) *Bleiacidodithiocarbonat.* $(S:C(N.N_2)(S.pb))$. — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt aus dem Na-Salz einen gelblichweißen Nd. — Stark komplex; sehr explosiv; l. in verd. k. HNO_3 und HCl. F. SOMMER (*Ber.* **48**, (1915) 1840).

d) *Bleisulfatcarbonate.* d[1]) $PbSO_4,3PbCO_3$ *und* $Pb(OH)_2,PbSO_4,2PbCO_3$. — Zu S. 492, Ende des 1. Absatzes. — *Cerussit*-Kristalle aus der Sirjanowsk'schen Grube im Altai haben 6.35 $PbSO_4$ neben 87.60 $PbCO_3$. P. v. JEREMEJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* **36**, (1899) 12; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 429).

α) *Künstliches.* — Auf S. 492, Z. 1 im 2. Absatz lasse die Formel fort und lies: „Nach $PbSO_4,3PbCO_3$ bei . . . . ."

Zu S. 492, Ende des 2. Absatzes. — Man bringt in ein Pt-Rohr $PbCO_3$, W. und konz. H_2SO_4 (10 % des $PbCO_3$), die erst nach Verschließen des Pt-Rohrs durch Umkehren der Röhren, in denen sie eingeschlossen ist, sich mit dem W. mischen kann, erhitzt wiederholt auf 200° bis 240° und sondert aus der fast vollständig krist. M. die überwiegende Menge der hexagonalen Prismen [s. zur Kristallform S. 492], die stark auf das polarisierte Licht wirken, ab. — HNO_3 läßt 1 At. Pb zurück und löst 3 At. (gef. aus 1.995 g im Rückstand 0.5825 g $PbSO_4$, aus der Lsg. 1.691). — Gef. 77.6 % Pb (ber. für die erste Formel von d[1]) 74.8, für die zweite 76.7). CH. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] **27**, (1892) 22).

Auf S. 494 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

g) *Bleidithionatacetat.* $PbS_2O_6,2Pb(C_2H_3O_2)_2$. *Bzw.* $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4]S_2O_6$.

Diacetato-diplumbo-dithionat. — Aus $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2$ ($^1/_{40}$ Mol., 30 ccm der zu seiner Darst. [S. 699] benutzten Lsg.) und $Na_2S_2O_6,2H_2O$ ($^1/_{40}$ Mol., 6.1 g, in 25 ccm W.) bald. Ausbeute schlecht. — Unregelmäßig begrenzte fettige Blättchen. — Gef. im Mittel aus 3 u. 2 Bestt. 59.73 $\pm$ 0.02% Pb, 16.66 $\pm$ 0.12 S_2O_6 (ber. 59.83, 17.05). WEINLAND u. PAUL (250).

B. *Mit Stickstoff. Bleirhodanide.* — Zu S. 494, Z. 1 im letzten Absatz. — B.[1] *Pb^{II}-Verbindungen.* a) *Normal.* a[1]) $Pb(SCN)_2,xH_6O$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 494, Z. 2 im letzten Absatz.

Zu S. 494, Z. 8 im letzten Absatz. — Aus $CrPb_3(OH)_4(SCN)_5$ durch sd. W. in Kristallen. J. ROESLER (*Ann.* **141**, (1867) 195).

Zu S. 494, Z. 9 im letzten Absatz. — Das käufliche ist schwach gelb, das reine farblos. LECHER u. GOEBEL (2226, Fußnote 7).

Zu S. 494, Z. 2 v. u. — S_2Cl_2 liefert mit der organischen Lsg. $S_2(SCN)_2$. H. LECHER u. A. GOEBEL (*Ber.* **55**, (1922) 1483).

Zu S. 495, Z. 7 v. o. — Unl. in Bromoform. H. LECHER u. A. GOEBEL (*Ber.* **54**, (1921) 2227).

Auf S. 495 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

β) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man versetzt die Lsg. von $^1/_{16}$ Mol. $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2$ in 50 ccm W. sd. mit konz. $(NH_4)SCN$-Lsg. bis zur bleibenden Trübung, filtriert und läßt erkalten. — Kurze Prismen, häufig zu gestrickten Formen vereinigt. — Gef. (Mittel aus je 2 Bestt.) 62.35 $\pm$ 0.02% Pb, 35.10 $\pm$ 0.02 SCN (ber. 62.34, 34.95). WEINLAND u. PAUL (262).

Auf S. 496 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

B.[2] *Blei(4)-rhodanid (?).* — Entsteht beim Schütteln von SCN-Lsg. [einmal im Original Br] in Bromoform mit $Pb(SCN)_2$ nicht. LECHER u. GOEBEL (2227).

B.[3] *Ammoniumbleirhodanid (?).* — Konnte nicht erhalten werden. W. K. WALLBRIDGE u. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 260).

VI. Blei, Kohlenstoff und Halogene. — Zu S. 496, Z. 1 im 4. Absatz. — Streiche $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

VI[a]. Blei, Kohlenstoff und Chlor. A. *Bleichloridcarbonate.* b) $Pb_2Cl_2CO_3$. — Zu S. 496, Ende des vorletzten Absatzes. — Auf Bleiröhren durch die Einw. der Mineralquellen von Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), begünstigt wahrscheinlich durch das $CaCO_3$ des umhüllenden Betons. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **81**, (1875) 183).

b[1]) *Natürliches.* — Zu S. 496, Z. 5 im letzten Absatz. — Nach Aetz- und Lösungsverss. holoedrisch; gestützt durch Lauediagramme. F. RINNE u. W. ANDERS (*Sächs. Ber.* **73**, 117; *C.-B.* **1921**, III, 1111).

b[2]) *Künstliches.* — Zu S. 497, Z. 11 v. o. (Darst. 4). — Man erhitzt 3 g $PbCl_2$ und 2 g $PbCO_3$ eine Nacht mit W. auf 180° im verschlossenen Pt-Rohr. Mehrmaliges Erhitzen vermehrt die Menge der Kristalle, macht sie aber nicht größer. FRIEDEL u. SARASIN (21).

c) *Basisch [?].* — Zu S. 497, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus $PbSO_4$, NaCl, NaOH und Na_2CO_3 oder aus Pb_2OCl_2 und Alkalicarbonat oder -bicarbonat entstehen $Pb(OH)_2,PbCl_2,PbCO_3$ oder $Pb(OH)_2,PbCl_2,2PbCO_3$, die als Bleiweißersatz dienen. S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896).

C. *Bleichlorat- und -perchloratacetate.* — So lies auf S. 499 im 3. Absatz und fahre gleich fort:

C.[1] *Bleichloratacetate. Basisch.* a) $Pb_3(OH)_2(ClO_3)_2(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$. *Diol-diacetato-triplumblo-chlorat.* $[Pb_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_3)_2,3H_2O$. — Lsgg. mit 2 Mol. $HClO_3$ und $3Pb(C_2H_3O_2)_2$ [? PbO] oder 1 oder 2 $Pb(C_2H_3O_2)_2$

und 1 PbO oder mit $HClO_3 : CH_3CO_2H : PbO = 2:3:3$ werden auf dem Wasserbade zur Krist. gedampft. — Regelmäßig sechsseitige dicke durchsichtige Platten. Explodiert beim Erhitzen mit größter Heftigkeit. — Gef. (aus je 3 Bestt.) 62.34 ± 0.02 % Pb, 3.55 ± 0.14 OH, 17.09 ± 0.14 ClO_3 (ber. 69.49, 3.42, 17.68). WEINLAND u. PAUL (261).

b) $Pb_2(OH)(ClO_3)_2(C_2H_3O_2),2^1/_2H_2O$. *Ol-acetatodiplumbo-chlorat.* $[Pb_2(OH)(C_2H_3O_2)](ClO_3)_2,2^1/_2H_2O$. — Man löst auf dem Wasserbade in 50 ccm wss. $HClO_3$ ($^1/_{10}$ Mol.) PbO bis zur schwach alkal. Rk., in dieser Lsg. $^1/_{20}$ Mol. (19 g) $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$, filtriert, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt über H_2SO_4 in der Leere stehen. — Dicke Schuppen, dachziegelartig über einander gelagert. Explodiert beim Erhitzen mit heftigem Knall und durchschlägt darunter liegendes Eisenblech. — Gef. 58.86 ± 0.16 % Pb (2 Bestt.), 2.60 ± 0.09 OH (4 Bestt.), 23.54 ± 0.07 ClO_3 (2 Bestt.) (ber. 59.00, 2.42, 23.76). WEINLAND u. PAUL (260).

C.[2] *Bleiperchloratacetate. Bleiacetatoperchlorate* $[Pb_x(C_2H_3O_2)_y](ClO_4)_z$, aq. a) *Allgemeines.* — So lies auf S. 499 im 3. Absatz und fahre nach dessen Schluß fort: — Im Kation werden die Pb-At. durch die Acetato-Reste $C(CH_3)$ mit Hilfe von Nebenvalenzen der O-At. zusammengehalten („Brücken"). — Kristalle. Die el. Leitfähigkeit entspricht der Zus. aus $[ClO_4]'$-Anionen und $[Pb_x \cdot (C_2H_3O_2)_y]^{\cdot}$-Kationen. Explodieren heftig durch Schlag und bei starkem Erhitzen, einmal schon beim Herausnehmen aus der Mutterlauge. Bis auf c) aus W. nicht umkristallisierbar. $NaNO_2$ reduziert bei vorsichtigem Erhitzen und Schm. in gelinder Rotglut ohne Explosion. R. WEINLAND u. R. STROH (*Ber.* 55, (1922) 2221, 2220, 2222).

b) $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2,H_2O$. *Diacetato-diplumbo-perchlorat.* — Man rührt 44.6 g PbO (0.2 Mol.) mit 20 ccm W. zu einem dünnen Brei an, fügt 44.4 ccm 50 %ige $HClO_4$ (0.3 Mol.) und 5.9 ccm Eisessig (0.1) Mol. zu, erwärmt 2 Stdn. unter mehrfachem Rühren auf dem Wasserbad, filtriert, läßt entweder über H_2SO_4 verdunsten oder bringt auf dem Wasserbade zur Krist., saugt ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet über H_2SO_4. Gute Ausbeute. — Farblose übereinander geschichtete Platten von rhombischem Umriß. Mol. Leitfähigkeit der 0.01 mol. Lsg. bei 14° 219 (gegen 189.7 bei $Ba(NO_3)_2$), sodaß Zerfall in etwa 3 Ionen. WEINLAND u. STROH (2222). — $NaNO_3$ führt in $[Pb_3(C_2H_3O_2)_2](NO_3)_4$ [S. 896] über, verändert also das Kation, während dieses bei Umsetzung mit $Na_2S_2O_6$ und mit Natriumpikrat [S. 897] erhalten bleibt. WEINLAND u. PAUL (243).

	Berechnet	WEINLAND u. STROH. Gefunden				
Pb	55.30	55.52		55.42		
ClO_4	26.54		26.58		26.30	
$C_2H_3O_2$	15.76					15.50

c) $[Pb_4(C_2H_3O_2)_5](ClO_4)_3,2H_2O$. *Tetraplumbo-pentacetato-perchlorat.* — Nach b) — 1. aus ber. Mengen PbO, $HClO_4$ und $CH_3 \cdot CO_2H$, — 2. bei $HClO_4 : Pb(C_2H_3O_2)_2 = 1:1$ beim Verdunsten. — In Bücheln vereinigte Nadeln oder dicke Säulen von sechsseitigem Querschnitt. W. zers. beim Umkrist. nicht (gef. 56.84 % Pb, 20.43 ClO_4). Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. bei 14° 334.6 (gegen 330.0 bei $K_3Fe(CN)_6$), sodaß Zerfall in 4 Ionen. WEINLAND u. STROH (2223).

	Berechnet	WEINLAND u. STROH. Gefunden nach (1)			(2)	
Pb	56.83	56.64			56.64	
ClO_4	20.47		20.29			20.44
$C_2H_3O_2$	20.23			20.04		

d) $[Pb_2(C_2H_3O_2)_3]ClO_4,2H_2O$. *Diplumbo-triacetato-perchlorat.* — 1. Nach b) durch Lösen von 22.7 g PbO (0.1 Mol.), mit 10 ccm W. aufgeschlämmt, in 14.8 ccm 50 %ig. $HClO_4$ (0.1 Mol.) und 5.9 ccm Eisessig (0.1 Mol.), Filtrieren und Verdunsten an der Luft. — 2. Ebenso bei $PbO : HClO_4 : CH_3 \cdot CO_2H = 3 : 2 : 4$. — 3. Verdunsten der mit 5.9 ccm 50 %ig. $HClO_4$ (0.04 Mol.) versetzten Lsg. von 22.8 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ (0.06 Mol.) in 30 ccm W. an der Luft. — 4. Ebenso bei $HClO_4 : Pb(C_2H_3O_2)_2 = 3 : 5$ und 1 : 2, in letzterm Falle neben e). — Farblose Nädelchen, nach (3) zum Teil mkr. Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. bei 14° 172. Weinland u. Stroh (2223).

	Berechnet	Weinland u. Stroh. Gefunden nach (1)	(2)	(3)
Pb	57.01	57.35	57.40	
ClO_4	13.68	14.5	14.4	13.9
$C_2H_3O_2$	24.36	23.20		

e) $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4](ClO_4)(C_2H_3O_2)$. — 1. Man löst 33.5 g PbO (0.15 Mol.) unter Zusatz von wenig W. in 14.7 ccm Eisessig und 11.1 ccm 50 %ig. $HClO_4$ (0.075 Mol.), filtriert und läßt an der Luft krist. — 2. Verdunsten der Lsg. von 15.2 g $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ (0.04 Mol.) in wenig W., die mit 3 ccm 50 %ig. $HClO_4$ (0.02 Mol.) und 5.9 ccm Eisessig (0.1 Mol.) versetzt ist. Ohne Zusatz von Eisessig krist. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Ausbeute schlechter als nach (1). — Häufig scheidet sich neben der Verb. die äußerlich schmierig aussehende d) ab. — Große rhomboederähnliche Kristalle. Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. bei 14° 195.8 (gegen 189.7 bei $Ba(NO_3)_2$), sodaß Zerfall in etwa 3 Ionen. Aus der Lsg. in W. krist. Bleiacetat. Weinland u. Stroh (2224).

	Berechnet	Weinland u. Stroh. Gefunden nach (1)	(2)
Pb	61.16	61.20	61.04
ClO_4	9.79	9.60	9.48
$C_2H_3O_2$	29.04	29.20	

Auf S. 499 ist nach Abschnitt C. einzufügen:

C[a]. *Bleiperchloratoxalate.* a) $Pb_4(ClO_4)_2(C_2O_4)_3,5H_2O$. *Trioxalato-tetraplumbo-perchlorat.* $[Pb_4(C_2O_4)_3](ClO_4)_2,5H_2O$. — Konstitution: Weinland u. Paul (244). — Aus der filtrierten Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. PbC_2O_4 (aus 16.5 g $Pb(NO_3)_2$ und 7.1 g $(NH_4)_2C_2O_4$) und $^1/_{20}$ Mol. PbO in 175 ccm h. 50 %ig. $HClO_4$. Bei $PbO : PbC_2O_4 = 1 : 2$ mit PbC_2O_4 gemischt, bei 1 : 3 aus der Mutterlauge vom zunächst abgeschiedenen PbC_2O_4. — Prismen, teilweise sechsseitige Säulen. W. zers. — Gef. 60.09 ± 0.18 % Pb (3 Bestt.), 14.10 ± 0.07 ClO_4 (2 Bestt.), 18.96 ± 0.08 C_2O_4 (3 Bestt.) (ber. 59.98, 14.40, 19.11). Weinland u. Paul (252).

b) $Pb_2(ClO_4)_2C_2O_4,3H_2O$. *Oxalato-diplumbo-perchlorat.* $[Pb_2C_2O_4](ClO_4)_2,3H_2O$. — Aus der auf dem Wasserbade hergestellten Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. PbC_2O_4 (nach a)) in 150 ccm 50 %ig. $HClO_4$. — Lange dünne dachförmig begrenzte Tafeln. Verpufft beim Erhitzen sehr schwach. — Gef. 54.55 ± 0.03 % Pb, 26.43 ClO_4, 11.72 ± 0.20 C_2O_4 (ber. 54.86, 26.33, 11.65). Weinland u. Paul (252).

VI[b]. Blei, Kohlenstoff und Brom.

Auf S. 500 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

C. *Bleibromatacetat.* $Pb(BrO_3)(C_2H_3O_2)$. *Bzw.* $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](BrO_3)_2$. *Diacetato-diplumbo-bromat.* — Aus den in solchen Mengen gemischten Lsgg. von 1 Mol. $KBrO_3$ in 1 l W. und 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$ in $^1/_2$ l W.,

daß $KBrO_3 : Pb = 1:1$ bis 4, nach kurzem Stehen. — Sehr dünne unregelmäßig begrenzte Blättchen, u. Mk. mit den Farben dünner Blättchen. Das trockne verpufft bei 165° (± 5°). — Gef. 52.53 ± 0.04 % Pb (Mittel aus 2 Bestt.), 32.53 BrO_3 (ber. 52.57, 32.45). WEINLAND u. PAUL (252).

D. *Bleibromidrhodanide.* — So lies auf S. 500 im 3. Absatz.

VIII. Bleisalze mit organischen Verbindungen. VIII^a. Von Bleinitrat. E. *Mit Thioharnstoff.* — Hier hinter lies auf S. 503:

a) $Pb(NO_3)_2,2CS.N_2H_4$. — Aus der Mutterlauge von b) über H_2SO_4. — Prismen. — Gef. 42.85, 42.88, 42.92 % Pb; 17.45 N (ber. 42.81, 17.43). V. J. MEYER (*Dissert., Berlin* 1905); A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 18).

b) $2Pb(NO_3)_2,11CS.N_2H_4$. — Erkalten der w. wss. Lsg. von 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ und 2 Mol. Thioharnstoff. — Weiße lange verfilzte Nadeln. Aus W. und schwach salpetersaurer Lsg. umkristallisierbar. — Gef. unmittelbar und nach Umkrist. 27.58, 27.53, 27.58, 27.31, 27.52 % Pb; 24.18, 24.27, 24.20, 24.26 N (ber. 27.61, 24.28). MEYER; ROSENHEIM u. MEYER.

VIII^c. Von Bleichloriden. VIII^{c,1}. Von $PbCl_2$. G. *Mit Thioharnstoff.* — Gleich hier hinter lies auf S. 505, Z. 3 v. u.: — Die Rk. von $PbCl_2$-Lsg. gegen Lackmus wird durch Schwefelharnstoff alkal. B. RATHKE (*Ber.* **17**, (1884) 307).

VIII^{c,2}. Von $PbCl_4$. — Auf S. 508 ist hinter Verb. h) einzufügen:

i) *Mit Hexamethylentetramin.* — H_2PbCl_6 bildet mit der Base eine ähnliche Verb. wie $2SnCl_4,HCl,3C_6H_{12}N_4,4H_2O$ oder $3SnCl_4,H_2SnCl_6,6C_6H_{12}N_4,8H_2O$, deren Zus. wegen der schnellen Zers. nicht bestimmt werden kann. PR. RÂY u. P. V. SARKAR (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 391).

VIIIe. Von Bleijodiden. VIII^{e,1}. Von PbJ_2. — Auf S. 514 füge vor dem vorletzten Absatz ein:

C^a. *Mit Piperidin.* $PbJ_2,2C_5H_{11}N$. *Plumbindipiperidiniumjodid.* $(C_5H_{10}N.HJ)_2Pb$. — Aus der sd. Lsg. der Bestandteile in n-Heptan. — Hellgelbe Nadeln. CL. S. LEONARD (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 2618).

Blei und Kalium.

I. Blei und Kalium allein und mit Sauerstoff. A. *Bleikalium.* b) *Das System.* — Auf S. 517, Z. 2 v. u. im 1. Absatz füge vor „deuten" ein: — von 2.04 auf 1.40 bzw. von 1.40 auf 0.5 Volt.

c) *Verbindungen.* β) Pb_2K. — Zu S. 517, Ende des 3. Absatzes. — Besteht die Verb., so ist das Potential gegen Pb in 0.002 n. KCl in Pyridin um höchstens 0.1 Volt edler als das von PbK_2. KREMANN u. PRESSFREUND (21).

B. *Kaliumplumbite.* b) *In Lösung.* — Zu S. 518, Ende. — Methyljodid liefert nicht Methylbleisäure, sondern PbJ_2 und $CH_3.OH$. Zunächst entsteht wohl letzterer und KJ. J. G. F. DRUCE (*Chem. N.* **124**, (1922) 215).

II. Blei, Kalium und Stickstoff. D. *Kaliumbleinitrate.* — Auf S. 525, Z. 2 im 2. Absatz lies zunächst:

a) *Im Schmelzfluß.* α) *Allgemeines.* — Erhitzt man die Bestandteile einige Grade über den Schmp., indem man in ein ständig gerührtes Oelbad ein weites Reagensglas einbringt, das unten gepulvertes $Pb(NO_3)_2$, darüber ein dünnes Glimmerblättchen, durch dessen mittleres Loch die Kugel eines Thermometers zur Hälfte eingeführt ist, und zu oberst eine Schicht gepulvertes KNO_3 hat, rührt mit dem Thermometer um und läßt abkühlen, so scheidet sich bei 0 bis 46.86 % $Pb(NO_3)_2$ aus der Schmelze KNO_3, darüber $Pb(NO_3)_2$ aus. Die Tempp. der beginnenden Erstarrung sind:

% $Pb(NO_3)_2$	0	10	20	30	40	46.86	50	60	70
t°	320	300	285	268	246	207	210	238	335 (?)

Bei nicht sehr viel mehr als 320° beginnen beide Bestandteile sich zu zers. Gemenge mit 80, selbst 90 % $Pb(NO_3)_2$ liefern gleichfalls klare Fll. ohne Zers. Bei höherer Temp. entw. sich NO_2 (unter Beimengung von O?). Fr. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 473, 475).

β) *Eutektikum* mit 46.86 % $Pb(NO_3)_2$. — Man setzt zu geschm. KNO_3 trockenes $Pb(NO_3)_2$, läßt abkühlen, wobei einer der Bestandteile krist., fügt von dem andern so viel zur Schmelze, bis er seinerseits beim Abkühlen krist. und wiederholt dies drei- oder viermal, bis die Erstarrungstemp. bei 207° konstant wird. Die Temp. kann zunächst auf 203° sinken, steigt aber auf 207° durch Impfen mit dem Eutektikum, während einer der festen Bestandteile kein Erstarren bewirkt. — Weiß, undurchsichtig, porzellanartig. Die Kristallform ist vielleicht eine andere wie die der Bestandteile. Schmp. 207°. — Gef. bei 2 Darstt. 46.38 u. 47.34 % $Pb(NO_3)_2$. Guthrie (471).

b) *In Lösung.* — Zu S. 525, Z. 19 im 2. Absatz. — Das Vorhandensein komplexer Mol. in den Lsgg. ergibt sich aus der inneren Reibung η. Diese beträgt für Lsgg. mit je 1 Mol. KNO_3 und $^1/_2$ Mol. $Pb(NO_3)_2$ im Vol. l, verglichen mit der aus den Reibungen der Einzelstoffe ber. η_1 nach A. Kanitz (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 348, 357):

l	1	2	4	8
D.	1.1987	1.1004	1.0490	1.0270
η	1.1391	1.0760	1.0210	1.0034
η_1	1.0738	1.0233	1.0042	0.9986

Zu S. 525, nach Z. 18 v. u. — Bei der Erhöhung der Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in W. durch KNO_3, die mit steigender Temp. abnimmt, dürften die B. von Komplexen und die Hydratation eine Rolle spielen. S. Glasstone u. H. N. Saunders (*J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 2134).

III. Blei, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumbleisulfate.* A.[1] *Pb^{II}-Verbindungen.* c) $K_2Pb(SO_4)_2$. — Gleich hier hinter füge auf S. 527, Z. 1 des 3. Absatzes ein: S. a. VII., B. auf S. 905.

C. *Blei, Kalium, Schwefel und Stickstoff.* — Das hiernach auf S. 529 folgende erhält das Vorzeichen „C[2].“ Vorher ist einzufügen:

C.[1] *Kaliumbleinitratsulfat.* — Das Eutektikum KNO_3-$Pb(NO_3)_2$ [s. oben] schm. mit dem Eutektikum KNO_3-K_2SO_4 (2.36 %) (Schmp. 300°) zu einer durchsichtigen Fl. Dieselbe kann durch Lösen von $PbSO_4$ (4.61 % Maximum) in geschm. KNO_3 erzielt werden. Der Schmp. sinkt dadurch um 5° auf etwa 315°. Die Schmelze läßt beim Abkühlen $PbSO_4$ krist. Bei beträchtlich erhöhter Temp. entw. sie NO_2. Guthrie (477).

IV. Blei, Kalium und Halogene. IV[b]. Blei, Kalium und Chlor. C. *Kaliumbleiperchlorat.* $2KClO_4,7PbO,7Pb(ClO_4)_2,21H_2O$ (?). — Zu S. 536, Ende von Zeile des 2. Absatzes. — Aus zieml. konz. Lsg. als körniger, sandähnlicher, mit feinerm Pulver in kleiner Menge vermischter Absatz.

Zu S. 536, Z. 6 im 2. Absatz. — Ll.

Zu S. 536, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — J. C. G. DE MARIGNAC (*Mém. Soc. Phys. Genève* **14**, (1855) 262, 268; *Oeuvres compl.* I, 403, 408).

Zu S. 536, Tabelle. — „6.12“ und „7.87“ sind aus der Differenz gef.

IV^d. Blei, Kalium und Jod. A. *Kaliumblei(2)-jodide.* b) $KPbJ_3,xH_2O$. γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 541, Z. 6 v. u. im 1. Absatz (Darst. 9.). — Auch aus Bleiphosphat und überschüssigem KJ leicht. CAMPANI.

VI. Blei, Kalium und Kohlenstoff. A. *Sauerstoffverbindungen.* a) *Kaliumbleicarbonat.* — Gleich hier hinter füge auf S. 547, Z. 2 v. o. ein: — Besteht wohl. Konz. Lsgg. von $PbCO_3$ in K_2CO_3 trüben sich durch W.-Zusatz. H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 163).

Blei und Cäsium.

A. *Blei, Cäsium und Stickstoff.* a) *Cäsiumbleinitrit.* — So lies zunächst in diesem Abschnitt auf S. 555, lasse dann die Angaben unter A. von dort folgen und schließe an:

b) *Cäsiumbleinitrat* (?). — Bildet sich wohl in Lsg., weil diese viel mehr $CsNO_3$ aufnehmen kann als bei Abwesenheit von $Pb(NO_3)_2$, ist aber so ll., daß es nicht krist. erhalten werden kann. H. L. WELLS u. H. P. BEARDSLEY (*Am. Chem. J.* 26, (1901) 276).

Blei und Natrium.

I. Blei und Natrium allein und mit Sauerstoff. A. *Bleinatrium.* A^1. *Allgemeines und Verschiedenes.* a) *Darstellung.* — Zu S. 560, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Man schm. Pb in einem dickwandigen Fe-Tiegel und trägt, wenn es zu erstarren beginnt, Na nach und nach ein. Die Verb.-Wärme reicht aus, um das Bad eben noch fl. zu halten, in welchem Zustand es merkliche Mengen Fe nicht aufnimmt. Man läßt (zur Best. der Abkühlungskurve) langsam in H erkalten. Auch Umschm. in H. Gießen in flache Messingformen. J. GOEBEL (*Z. Ver. d. Ing.* **63**, (1919) 424; *Z. Met.* **14**, (1922) 425 [IV]).

b) *Das System.* — Zu S. 561, Z. 9 v. o. — Bei 58.8 bis 76.6 At.-% Na scheidet sich nicht $PbNa_2$, sondern Pb_2Na_5 ab. CALINGAERT u. BOESCH.

Zu S. 561, Z. 27 v. o. — Die Angaben von Mathewson konnten im wesentlichen bestätigt werden. J. GOEBEL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 211; IV, 426).

Zu S. 561, Z. 20 v. u. im 1. Absatz. — Es bestehen die Verbb. [$PbNa_4$], $PbNa_2$ (182°), PbNa (366°) und Pb_2Na_5 (400°). Letztere bildet feste Lsgg. mit PbNa (50 bis 52 At.-% Na), $PbNa_2$ (70 bis 71.4) und $PbNa_4$ (71.4 bis 72.4). Eutektika: [PbNa + Pb_2Na_5] bei 327°, [$PbNa_4$ + Pb_2Na_2] bei 372°. G. CALINGAERT u. W. J. BOESCH (*J. Am. Chem. Soc.* 45, (1923) 1901).

Zu S. 561, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Die Verbb. Pb_5Na_2 und PbNa liegen bei den theoretischen Zuss. (4.3 und 10% Na). GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 561, nach Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Mit dem Zustandsschaubild stehen D. und Härte in engem Zusammenhang. Der Verlauf der D. läßt die Sättigungsgrenze der Mischkristalle erkennen. Diese reicht bei langsamer Abkühlung mit fallender Temp. nicht an das Pb heran, sondern stellt mit 0.8 % Na auch bei normaler Temp. den Gleichgewichtszustand dar. GOEBEL (IV, 431). Die Härte erreicht (bei 0 bis 10 % Na) die niedrigsten Werte bei Pb_5Na_2 und PbNa; Höchstwerte bei der Mischkristallgrenze und dem Pb-ärmern Eutektikum. Die Mischkristalle sind

nach langsamer Abkühlung härter als nach Abschreckung, am meisten an der Sättigungsgrenze (0.8% Na). Das Umgekehrte gilt für das Eutektikum. GOEBEL (IV, 428).

c) *Eigenschaften und Verwendung.* — Zu S. 561, Z. 1 im letzten Absatz. — Gefügebilder s. bei GOEBEL (IV, 431).

Zu S. 562, nach Z. 2 v. o. — Bei etwa 1% Na silbergrauer, 4% mattsilber-, 10% hellsilberglänzender Bruch; läuft bei 1% Na hellblau, bei 4% langsam, bei 10% sehr schnell blau an. Nach Abschrecken von 2.7% Na an (bis 10%) spröde; bei 1.08% Biegewinkel 60°, bei 0.98 und 0.80% 70° (Pb über 90°). GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 562, Z. 19 v. o. — Höchste Härte (5 bis 6 Brinell) bei 2.5% Na. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). Härte nach Brinell (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) der in k. Formen gegossenen Legierungen, I. nach Erstarren, II. nach 7 Tagen Lagerung, nach GOEBEL (IV, 427):

% Na	0	0.80	2.05	2.71	4.22	6.25	9.80
I.	4.1 ± 0.1	24.0 ± 3.9	31.7 ± 2.6	19.5 ± 1.7	24.7 ± 2.3	29.5 ± 2.9	20.4 ± 2.1
II.	4.1 ± 0.1	34.1 ± 4.7	33.2 ± 3.0	24.4 ± 2.5	18.1 ± 2.3	29.0 ± 3.0	18.6 ± 1.7,

nach langsamem Abkühlen:

% Na	0	0.82	2.34	3.49	6.07	9.02
Härte	4.0 ± 0.1	26.6 ± 2.5	25.4 ± 2.1	20.3 ± 2.4	22.5 ± 1.9	18.7 ± 1.8

Verschiedene Abschrecktempp. beeinflussen die Härte etwa in demselben Maße. Die Nachhärtung wird durch Erwärmen (10 Min., 300°) aufgehoben, setzt aber sofort wieder ein. GOEBEL (IV, 429).

Zu S. 562, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Die spez. Geww. sind bedeutend größer als die ber., bei den in k. Formen gegossenen Legierungen (g/ccm):

% Na	0.26	0.50	0.65	0.80	0.95	1.13	1.37	1.69
g/ccm	11.125	10.961	10.865	10.770	10.642	10.491	10.331	10.129

Durch langsame Abkühlung werden die Legierungen etwas lockerer. GOEBEL (IV, 431, 430).

Zu S. 563, nach Z. 5 v. o — Die Korrosion nimmt von 0 bis 0.75 oder 0.85% Na stark zu. GOEBEL (IV, 432).

A.[2] *Bestimmte Verbindungen.* b) Pb_5Na_2. — Zu S. 563, Z. 1 im 4. Absatz. — Schmp. 320°. GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 563, Z. 3 im 4. Absatz. — Bruchgefüge matt silberglänzend, körnig, langsam blau anlaufend. GOEBEL (IV, 430).

c) PbNa. — Zu S. 563, Z. 1 im 5. Absatz. — Schmp. 366°. GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 563, Z. 4 im 5. Absatz. — Der faserige Bruch ist frisch hell silberglänzend, oxydiert sofort nach Herst., schneller als bei Na, sodaß er in wenigen Minuten blau wird. GOEBEL (IV, 430).

B. *Natriumplumbite.* — Zu S. 564, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Konz. der $Pb^{··}$-Ionen in der Lsg. von PbO in n. NaOH 2.2×10^{-15}. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 1456). Bei 25° ist in g-Mol/l nach GLASSTONE (62):

Konz. des NaOH	PbO,xH_2O in Lsg.	Na-Plumbit	Rückständ. NaOH	$\frac{[HPbO_2']}{[OH']}$	$\frac{PbO,xH_2O}{PbO}$
0.9985	0.0620	0.06155	0.9370	0.0657	1.78
0.7489	0.0484	0.04795	0.7010	0.0684	
0.4993	0.0345	0.03405	0.4653	0.0732	1.77
0.2496	0.0178	0.01735	0.2323	0.0747	
0.1177	0.00881	0.00836	0.1093	0.0765	1.74
0.0499	0.00392	0.00347	0.0464	0.0748	1.70

Zu S. 564, Ende des vorletzten Absatzes. — Potential $Pb/PbO,xH_2O$ in n. NaOH gegen die Hg/HgO-Elektrode in n. NaOH bei 20° — 0.554 Volt (PbO — 0.559). GLASSTONE (63).

C. *Natriumplumbate.* a) *Verschiedenes.* — Zu S. 565, Ende des 3. Absatzes. — CNJ fällt aus einer Lsg. von 3 g Bleiacetat in 80 g wss. NaOH sofort einen rotgelben Nd., der nach Herauslösen des PbJ_2 durch gelindes Erwärmen rotes PbO_2 hinterläßt. A. GUTMANN (*Ber.* 42, (1909) 3626).

II. Natrium, Blei und Stickstoff. B. *Natriumbleinitrate.* a) *Schmelzen.* — Zu S. 568, Ende des 2. Absatzes. — Das wie bei K-Pb-Nitrat [S. 902] erhaltene Eutektikum mit 42.84 % $Pb(NO_3)_2$ schm. bei 268°. GUTHRIE (474).

b) *Lösungen.* — Zu S. 568, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — Die Erniedrigung der Löslichkeit des $Pb(NO_3)_2$ in W. durch $NaNO_3$, die mit der Temp. wächst, dürfte durch B. von Komplexen und Hydratation zu erklären sein. S. GLASSTONE u. H. N. SAUNDERS (*J. Chem. Soc.* 123, (1923) 2134).

IV. Blei, Natrium und Halogene. B. *Natriumchlorid mit Bleichloriden.* a) *Mit* $PbCl_2$. γ) *Lösungen und Abscheidungen daraus.* — Auf S. 572 lies im 3. Absatz, Z. 5 v. o. — „702" statt „792".

VII. Blei, Natrium und Kalium. B. *Kaliumnatriumbleisulfat.* $K_4Na_2Pb_4(SO_4)_7$ *oder* $3(K,Na)_2,4PbO,6SO_3$ *oder* im wesentlichen $K_2Pb(SO_4)_2$. a) *Natürlich.* — So lies zunächst im 4. Absatz auf S. 578.

Zu S. 578, Z. 3 im 4. Absatz. — Zus. gemäß b) nach der 3. Formel. ZAMBONINI (II, 1421). Die Analysen von PISANI würden das basische Salz $3(K,Na)_2O,4PbO,6SO_3$ ergeben. ZAMBONINI (II, 1419). — In der Lava von 1868, ZAMBONINI (I), als Neubildung (1919) auf den Laven am Boden des Vesuvkraters, gesammelt von MALLADRA. ZAMBONINI (II, 1420).

Zu S. 578, Z. 4 v. u. im 4. Absatz. — Rhomboedrisch. F. ZAMBONINI (*Miner. vesuv.* 1910 [I]; *Compt. rend.* 172, (1921) 1420 [II]). a:c = 1:3.761. {0001} kombiniert mit {1015} oder {10$\bar{1}$1} (am häufigsten sehr nahe einem regulären Oktaeder) oder {01$\bar{1}$2} oder {1015} und {10$\bar{1}$2} oder {10$\bar{1}$0} und {10$\bar{1}$3}. Etwas Perlmutterglanz auf den Basis-, Glasglanz auf den Rhomboederflächen. $\omega = 1.712$ (Na). ZAMBONINI (II, 1420).

Zu S. 578, Z. 9 von Abschnitt B. — Auch k. W. zers. sehr schnell. ZAMBONINI (II, 1421).

Auf S. 578 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

b) *Künstlich.* $(K,Na)_2SO_4,PbSO_4$. — Im wesentlichen $K_2Pb(SO_4)_2$. — Man erhitzt ein Gemenge von 5 g K_2SO_4, 9 g Na_2SO_4 und 7.5 g $PbSO_4$ 1 Stde. auf 1000°, läßt langsam erkalten, behandelt mit 2%ig. K_2SO_4-Lsg., wäscht mit 0.4%ig. und trocknet zwischen Papier. — Blättchen, zuweilen von sechsseitigem Umriß, optisch einachsig, negativ, $\omega = 1.71$ (Na). Aehnlich a). D. 4.50. Mol.-Vol. 105.4. — Gef. 17.53 % K_2O, 1.31 Na_2O, 47.48 PbO, 33.62 SO_3, Summe 99.94; 90 % $K_2Pb(SO_4)_2$ mit 10 % $Na_2Pb(SO_4)_2$. ZAMBONINI (II, 1421).

Blei und Baryum.

A. *Bleibaryum.* a) *Das System.* — Zu S. 579, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Legierungen mit 0 bis 6 % Ba haben nach der thermischen und mkr. Analyse bei 4.5 % Ba und 291° ein Eutektikum von Pb mit einer Verb. (vermutlich Pb_3Ba), die in der Mikrostruktur bei 4.5 bis 6 % Ba in stabförmigen Kristallen auftritt. In der Legierung mit 0.7 % Ba umgibt dieses Eutektikum homogene Kristallite von Pb oder einer sehr wenig Ba enthaltenden festen Lsg. W. A. COWAN, L. A. SIMPKINS u. G. O. HIERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40, (1921) 27; *Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 1183).

b) *Darstellung und Eigenschaften.* — Zu S. 579, Z. 6 im letzten Absatz. — Man stellt durch Elektrolyse von geschm. $BaCl_2$ mit geschm. Pb als Kathode Legierungen mit 6 % Ba und mit ihnen an Ba ärmere durch Verdünnen mit Pb dar. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1183).

Zu S. 579, Z. 9 v. u. — *Baryum-* oder *Lurgi-Lagermetall* mit etwa 3 % Ba (auch Ca und Na) hat D. 10 bis 11; Schwindmaß etwa 0.9 %; Elastizitätsgrenze 3.3 kg/qmm; Druckfestigkeit 25 kg/qmm; Härte 23 bis 32 kg/qmm bei gewöhnlicher Temp., 20 bei 100°, 11 bei 200°. Die Gleitfähigkeit steht bei kleinen Drucken derjenigen von Pb-Sn-Sb und PbCa nach, ist besser als die von Sn-Sb und Cu-Sn, bei hohen Lasten besser als die der andern Legierungen. Sie leidet stark bei andauerndem Ueberhitzen unter Luftzutritt. Dabei sinkt die Kugeldruckhärte von 32 auf 30 in 2 Stdn., 20 in 3 Stdn., 6 in 4 Stdn.; dagegen [s. dazu HEYN (*Z. Met.* 12, (1920) 399)] unter trockner Holzkohle nur auf 29 in 3 Stdn., 25 in 12 Stdn., aber 7 in 13 Stdn. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* 12, (1920) 373, 386, 389, 390, 388, 382, 383). [S. a. CZOCHRALSKI u. WELTER (*Lagermetalle und ihre technol. Bewertung, Berlin* 1920).] Schmp. etwa 250°. MATHESIUS (*Z. Met.* 12, (1920) 394). Die Legierungen haben niedrigeren Schmp. und größere scheinbare Flüssigkeit als Pb. Die Legierung mit 1.2 % Ba schm. vollständig bei 317°, zeigt beginnende Erstarrung bei 317°, vollendete bei 291°. Beim Umschm. verlieren die Legierungen Ba durch Oxydation an der Luft. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1184, 1185).

Zu S. 579, Z. 2 v. u. — Abgeänderte Lagermetalle s. a. unter Pb-Bi-Ba, Pb-Zn-Ba, Pb-Zn-Mg, Pb-Zn-Al, Pb-Zn-Bi.

Zu S. 580, Ende des 1. Absatzes. — Die Legierungen mit höchstens 10 % Ba [S. 579] sind als Lötmittel brauchbar, weil sie fest und hart sind, und weil Ba die Oxyde der zu vereinigenden Metalle löst. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359812, 15. 11. 1917).

B. *Blei, Baryum und Sauerstoff.* B.[2] *Plumbate.* c) *Baryumorthoplumbat.* Ba_2PbO_4. — Zu S. 580, Z. 4 im letzten Absatz. — 2. Erhitzen von BaO_2 (2 und 1 Mol.) mit PbO (auch Pb_3O_4) auf über 500°. [Rk. bei niedrigerer Temp. s. S. 851.] J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIGBERGK (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 127).

C. *Baryumbleinitrat.* — Zu S. 581, Z. 2 im 2. Absatz. — Die Darst. aus den Schmelzen ist wegen Zers. der Salze unter dem Schmp. nicht möglich. TAMMANN (205).

Zu S. 581, Z. 10 im 2. Absatz. — Zusatz des löslicheren $Pb(NO_3)_2$ zur Lsg. steigert seinen Gehalt in den Mischkristallen anfangs nur wenig. Umgekehrt wirkt Zusatz des schwerer l. $Ba(NO_3)_2$. Die Löslichkeitsisotherme des Salzpaars ist keine gerade Linie, sondern hat die Form ⌐. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 107, (1919) 204).

Zu S. 581, Z. 12 im 2. Absatz. — Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Gemisches der gesättigten Lsgg. beeinflußt nicht unerheblich die Zus. der Mischkristalle. D. STRÖMHOLM u. THE SVEDBERG (*Z. anorg. Chem.* 61, (1909) 339).

Zu S. 581, Ende des 2. Absatzes. — Der Mischkristall mit 0.77 Mol. $Pb(NO_3)_2$ zerfällt unter gesättigter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zu einem feinem Kristallpulver von $Ba(NO_3)_2$. AMBRONN u. LE BLANC.

D. *Blei, Baryum und Schwefel.* c) *Baryumbleisulfat.* — Zu S. 581, Ende des vorletzten Absatzes. — Pb-haltiger Baryt wird als eigenes Mineral, *Hokutolit*, angenommen, ist aber nur $BaSO_4$ mit wechselnden Mengen $PbSO_4$ in isomorpher Mischung. Kruste auf dem Geröll und Gestein in fließendem W. von 40° bis 50°. R. ŌHASHI (*Miner. Mag.* 19, (1920) 73; *C.-B.* 1921, I, 126).

Auf S. 583 ist vor Abschnitt J. einzufügen:

H.[a] *Baryumbleiphosphat.* $3(Ba,Pb)O,2P_2O_5,8H_2O$. — *Ferrazit.* — Nach Hussak D. 3.095. — Gef. 8.87 % BaO, 45.63 PbO, 24.92 P_2O_5, 12.48 H_2O (gebunden), 8.96 Kaolin und Wavellit, Summe 100.86; nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 gebracht: 9.65, 49.65, 27.12, 13.58. T. H. Lee u. L. Fl. de Moraea (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **48**, (1919) 353).

Blei und Strontium.

A. *Bleistrontium.* — Zu S. 583, Z. 2 im 5. Absatz v. u. — Man schm. Pb mit 12.6 % Sr in H und stellt aus Pb_3Sr die Sr-ärmern Legierungen durch Schm. mit Pb dar. Sie können auch aus Pb-Na unter einer Decke von geschm. $SrCl_2$ erhalten werden. — Sr ist in Pb in festem Zustand praktisch unl. Der Schmp. des Pb steigt durch wenig Sr stark, dann (bis 12 % Sr) wenig. Bei 676° krist. Pb_3Sr (12.35 % Sr). Die eutektische Horizontale liegt beim Schmp. des Bleis. U. Mk. bildet Pb_3Sr helle Kristalle, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit dendritisch oder kubisch-oktaedrisch. E. Piwowarsky (*Z. Met.* **14**, (1922) 300).

C. *Strontiumbleinitrat.* — Gleich hier hinter füge auf S. 583, Z. 1 des letzten Absatzes ein: — Die Herst. der Mischkristalle aus Schmelzen ist wegen Zers. der Salze unter ihrem Schmp. unmöglich. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **107**, (1919) 205).

Zu S. 583, Ende. — Der Mischkristall mit 82 % $Pb(NO_3)_2$ zerfällt unter gesättigter $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zu einem feinen Kristallpulver von $Sr(NO_3)_2$. H. Ambronn u. M. Le Blanc (*Sächs. Ber.* **1894**, 173).

D. *Blei, Strontium und Schwefel.* b) *Strontiumbleidithionat.* $(Sr,Pb)S_2O_6,4H_2O$. — Zu S. 584, Ende dieses Abschnitts. — Verwittert bei kleinen Mengen des Sr-Salzes viel schwerer als reines $PbS_2O_6,4H_2O$. J. H. van't Hoff (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 323).

Blei und Calcium.

I. Bleicalcium. A. *Allgemeines und Verschiedenes.* a) *Darstellung.* — Zu S. 585, Z. 16 im letzten Absatz (Darst. 1.). — Schnelles Erhitzen beider Metalle im H-Strom. Bei Ca-reichen Legierungen (mehr als 40 At.-%) sehr heftige Rk. unter Feuererscheinung; Schmelzen bei 900° bis 1150°. N. Baar (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 373). Die Legierungen mit bis 6 % Ca dienen zur Darst. der andern. Man taucht Ca unter geschm. Pb bei 500°, schabt eine Kruste von CaO u. a. ab und verhütet Temp.-Steigerung und damit Oxydation durch schnelles Eintragen von Pb-Barren. W. A. Cowan, L. D. Simpkins u. G. O. Hiers (*Chem. Met. Engng.* **25**, (1921) 1182; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **40**, (1921) 27).

Zu S. 586, Z. 2 v. o. — 3.[a] Erhitzen von Pb mit CaC_2 oder Calciumcyanamid, zweckmäßig in reduzierender Atm. mit Flußmittel ($CaFl_2$, Karnallit, $CaCl_2$). Metallbank u. Metall. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 381577, 3. 12. 1916).

b) *Das System.* — Zu S. 586, Ende des 2. Absatzes. — Außer der Verb. Pb_3Ca bestehen PbCa (Schmp. 950°) und $PbCa_2$ (Schmp. 1105°). 2 Reihen Mischkristalle: 25 bis 28 und 66.6 bis 77.5 At.-% Ca. Eutektika: [Mischkristall 28 At.-% Ca + PbCa] bei 634° und 36.2 At.-% Ca; [Mischkristall 77 At.-% Ca + Ca] bei 700° und 89 At.-% Ca; [PbCa + $PbCa_2$] bei 950°. Ob sich auf der Ca-Seite bei Beginn der Krist. reines Ca oder ein sehr bleiarmer Mischkristall ausscheidet, bleibt dahingestellt. Die mkr. Feststellung der Struktur ist allgemein nur bis 50 At.-% Ca möglich. Bei 35 bis 50 At.-% Ca zeigen die Schliffflächen an der Luft dunkelbraun angelaufene abgerundete Kristallite von PbCa neben dem hellen entsprechenden Eutektikum. Bis 62.5 At.-% Ca lassen sich von Struktur-

elementen das stark oxydierte und dadurch schwarz erscheinende $PbCa_2$ und das hellere sekundäre PbCa erkennen. Bei 93.1 At.-% Ca zeigt sich primär gebildetes Ca neben einem Eutektikum aus zwei Kristallarten. BAAR (375, 376). — Das Schmelzdiagramm nach DONSKI und nach BAAR wird bestätigt. Die in der Mikrostruktur der Legierungen mit 1.5 und 3.2 % Ca in der Pb-Grundmasse auftretenden Stäbe oder Nadeln von Pb_3Ca sind aus kubischen Kristallen aufgebaut. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1182).

c) *Eigenschaften.* — Zu S. 586, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Struktur s. unter b).

Zu S. 586, Z. 3 und 7 im vorletzten Absatz. — Die Legierung mit 1 % Ca wird leicht blasig. Brinellhärte 15. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 446).

Zu S. 586, Z. 10 im vorletzten Absatz. — Bei 0.8 % Ca liegt der Punkt der vollständigen Verflüssigung bei 440°, der des Beginns und Endes der Erstarrung bei 327°. Beim Umschm. der Legierungen entsteht kein Verlust durch Oxydation, vielleicht weil mit dem käuflichen Ca eine schützende oder desoxydierende Verunreinigung eingeführt wird. [Vgl. dazu Pb-Ba, S. 906, und Pb-Ca-Ba, S. 910.] COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1184, 1185). Tempp. der beginnenden Krist. nach DONSKI [bis 41,2 At.-% Ca] und BAAR (374):

At.-% Ca	0	9.2	18.8	24.6	26.0	30.6	36.2 u. 41.2	42.4	46.2	49.5
Gew.-% Ca	0	2.0	4.3	6.0	6.4	7.9	9.9 u. 12.0	12.5	14.3	16.2
t°	330	548	617	649	648	641	(Haltep. 623)	795	893	937

At.-% Ca	51.8	57.1	62.5	68.2	74.1	80.2	86.6	93.2	100
Gew.-% Ca	17.2	20.5	24.4	29.4	35.7	44.1	55.6	72.5	100
t°	982	1070	1105	1102 bis 964	1030 bis 788	967	807	770	808

Zu S. 586, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — *Calciumlagermetall* mit etwa 2.5 % Ca (auch Na, Cd, Cu, Sn) hat D. 10 bis 11; Schwindmaß etwa 0.9 %; Elastizitätsgrenze 2.6 kg/qmm; Stauchfähigkeit 25 %; Druckfestigkeit 16 kg/qmm; Kugeldruckhärte 28 bis 32 kg/qmm bei gewöhnlicher Temp., 20 bei 100°, 10 bei 200°. Die Gleitfähigkeit steht bei kleinen Drucken der von Pb-Sn-Sb nach, übertrifft die von Pb-Ca, Sn-Sb und Cu-Sn; ist bei hohen Lasten kleiner als die von Pb-Ba, größer als die der anderen Legierungen. Sie leidet stark bei andauerndem Erhitzen unter Luftzutritt. Dabei sinkt die Härte von 28 auf 25 in 5 Stdn., auf 20 in 7 Stdn., auf 5 in 11 Stdn.; dagegen unter trockner Holzkohle nur auf 27 in 5 Stdn., auf 25 in 7 Stdn., auf 21 in 11 Stdn. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* **12**, (1920) 373, 386, 384, 390, 388, 383). Schmp. 290°. MATHESIUS (*Z. Met.* **12**, (1920) 394).

Zu S. 586, Ende des vorletzten Absatzes. — Abgeänderte Lagermetalle s. a. unter Pb-Zn-Ca, Pb-Zn-Mg, Pb-Zn-Al.

Zu S. 586, Z. 4 v. u. — Die Legierung mit 1 % Ca verfärbt sich an der Luft sehr schnell. THIEME. In den Schliffen wird an der Luft PbCa dunkelbraun, $PbCa_3$ schwarz. Kompakte Legierungen mit mehr als 40 At.-% Ca können im Exsikkator bis zu 1 Monat aufbewahrt werden. An der Luft zerfallen sie zu einem tief schwarzen Pulver. Porzellan wird durch Legierungen bis 70 At.-% Ca nicht angegriffen. BAAR (376, 377).

Zu S. 587, Z. 2 v. o. — Beim Schm. wird die Oberfläche mit einem Schwimmer aus Fe bedeckt. Die zwischen diesem und der Tiegelwand bleibenden Teile werden [wie gewöhnlich] durch eine C-Decke geschützt. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 351656, 19. 9. 1919).

B. *Einzelne Legierungen.* — Auf S. 587 füge nach B, b) an:

c) PbCa. — Die Verb. ergibt sich aus der Abkühlungskurve [s. unter A.] dadurch, daß die bei 42 At.-% Ca bei 634° auftretenden eutektischen Haltepunkte bei 49.5 At.-% Ca verschwinden, und daß die bei mehr als 50 At.-% Ca bei 950° vorhandenen bei 50 At.-% den Höchstwert annehmen. BAAR (374).

d) $PbCa_2$. — S. a. unter A. — Diese Verb. besteht, weil der Beginn der Krist. zwischen 63 und 68 At.-% Ca einen Höchstwert hat und die von 50 At.-% Ca ab vorhandene Zeitdauer der Krist. bei 67.5% verschwindet. BAAR (376).

II. Blei, Calcium und Sauerstoff. II.[a] Allein. B. *Calciumplumbate.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Zu S. 587, Z. 3 v. u. im 3. Absatz v. u. — 4. $PbSO_4$ wird mit CaO und W. erhitzt. ST. MELZER (*D. R.-P.* 379316, 29. 6. 1921).

III. Blei, Calcium und Schwefel. D. *Calciumbleidithionat.* $(Ca,Pb)S_2O_6$, $4H_2O$. — Zu S. 592, Ende des 4. Absatzes v. u. — Verwittert bei kleinen Mengen des Ca-Salzes viel schwerer als reines $PbS_2O_6,4H_2O$. J. H. VAN'T HOFF (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 323).

V. Blei, Calcium und Phosphor sowie Kohlenstoff. B. *Calciumbleicarbonate.* a) $(Ca,Pb)CO_3$. α) *Plumbocalcit.* — Zu S. 594, Z. 1 im 2. Absatz. — Geht auch als *Tarnowitzit* oder *Tarnovicit.* [S. a. unter β).]

Zu S. 594, Ende des 3. Absatzes. — Tarnovicit von Tarnowitz, D. 2.977 bis 2.986, mit 95.94% $CaCO_3$, 3.86 $PbCO_3$, 0.16 H_2O, Summe 99.96, TH. BÖTTGER (*Pogg.* **47**, (1839) 497); D. 3.29, mit 93.02 $CaCO_3$, 6.64 $PbCO_3$. H. TRAUBE (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 412).

β) *Plumboaragonit.* — Zu S. 594, Ende des 3. Absatzes. — Aragonit von der Beltongrain-Grube, Leadhills-Bezirk, enthielt in einer Probe, D. 2.699, 0.86% $PbCO_3$, in einer andern, D. 2.758 bis 2.766, 3.51. J. ST. THOMSON (*Miner. Mag.* **7**, (1887) 143; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 396). — Ein bleihaltiger Aragonit geht [s. a. unter α)] auch als *Tarnowitzit.* WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **9**, (1857) 737). Gef. 2.24 bis 4.76% PbO oder 2.61 bis 5.70 $PbCO_3$. H. TRAUBE (*Z. d. Geol. Ges.* **46**, (1894) 50).

VI. Blei-Calcium mit andern Metallen. B. *Mit Baryum.* a) *Allein.* a[1]) *Das System.* — Zu S. 594, Ende des vorletzten Absatzes. — Homogene Körner von Pb, das bis 0.2% Ca und 0.4% Ba in fester Lsg. zu enthalten scheint, sind umgeben von einem bei 284° schm. Eutektikum aus dieser festen Lsg. und Pb_3Ba. In diese Grundmasse aus fester Lsg. und Eutektikum sind Kristalle von Pb_3Ca eingebettet. W. A. COWAN, L. D. SIMPKINS u. G. O. HIERS (*Chem. Met. Engng.* **25**, (1921) 1183; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **40**, (1921) 27).

a[2]) *Einzelne Legierungen.* — Zu S. 594, Z. 4 im letzten Absatz. — Zur Darst. von *Frary-Metall* [dasselbe wie *Ulco Hard Metal*] schm. die UNITED LEAD Co. Pb in Töpfen von je 2 t Fassungsvermögen, überschichtet mit einem leicht schm. $CaCl_2$-$BaCl_2$-Gemenge 7.5 bis 10 cm hoch, schm. dieses mit Hilfe einer eingesenkten Graphitanode und elektrolysiert unter deren Heben und Senken etwa 3 Tage, bis etwa 2% Ca + Ba vom kathodischen Pb aufgenommen sind, wobei die aus den reichlich entstehenden Carbiden und den Chloriden an den Gefäßwänden und um die Anode sich bildende harte Kruste so weit bestehen gelassen wird, daß nicht Strom unmittelbar von der Anode zum Topf übergehen kann. Man läßt die geschm. Legierung am Boden ab, mischt die aus einer Reihe von Gefäßen stammenden Mengen gut durch, legiert u. U. noch mit 0.25% Hg oder kleineren Mengen anderer Elemente und gießt in mit W. gekühlte Formen. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1181).

Zu S. 594, Z. 9 im letzten Absatz. — Hierher die Angaben über *Frarymetall* [nicht *Ferrymetall*] von S. 594, Z. 5 bis 1 v. u. mit folgenden Ergänzungen: — Frarymetall gibt beim Anschlagen einen hellen Klang, der wahrscheinlich großenteils durch Ba verursacht wird. — Seine Härte bei 25° (29.6 Brinell) ist etwa die von Babbittmetall und einer Legierung aus 75% Sn, 12 Sb, 10 Pb, 3 Cu; bei 100° größer (20.9) als die dieser Legierungen (14 u. 13) und schon bei 20° höher als die anderer Weißlagermetalle, z. B. eines aus 80 Pb, 15 Sb, 5 Sn (22.5). Härte und Festigkeit von Pb-Ca-Ba wachsen mit der Zeit, namentlich wenn die Härte, wie bei geringem Ca-Ba-Gehalt, zunächst verhältnismäßig klein ist. So steigt die Härte bei 2 Ba + 0.77 Ca in 7 Tagen von 25.7 Brinell auf 29.2; bei 0.4 Ba + 0.77 Ca von 13.8 auf 21.8; bei

1 Ba + 0.5 Ca + 0.2 Hg von 22.6 auf 24.4. Gepreßtes, gewalztes und geschmiedetes Frarymetall nimmt durch Wärmebehandlung an Härte zu, z. B. Blech von 14.4 auf 25.3 Brinell. Bei Verw. als Lagermetall widersteht das harte Pb_3Ca dem Druck, während das Pb (oder die feste Lsg. kleiner Mengen Ca und Ba darin) in der Grundmasse für die Plastizität sorgt. — Die Legierung mit 1.2 % Ba und 0.8 Ca verflüssigt sich vollständig bei 446°; die Erstarrung beginnt bei 316°, ist vollendet bei 284°. Die entsprechenden kritischen Punkte sind bei Ggw. von noch 0.25 Hg 445°, 314°, 280°; die für Pb-Ba und Pb-Ca siehe S. 906 und 908. Beim Umschm. von Frarymetall entstehen keine Verluste durch Oxydation, aus denselben Gründen wie bei Pb-Ca, zum Unterschiede von Pb-Ba. Manche Verunreinigungen wirken schädlich. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1185, 1184).

C. *Mit Strontium.* — So lies auf S. 595, Z. 9 v. o. und fahre fort: — a) *Allein.* — Nun folgt die Angabe unter D, a) auf S. 595, dann:

b) *Mit Schwefel. Strontiumcalciumbleidithionat.* — Auf *Mischkristalle* deuten die optischen Eigenschaften. R. BRAUNS (*Die opt. Anomalien der Kristalle*, Leipzig **1891**, 259).

c) *Mit Baryum.* — Zu S. 595, Ende des 4. Absatzes. — Man elektrolysiert die geschm. Mischung der Chloride mit einer Kathode aus geschm. Pb, bis die Zus. der Salzmischung im Gleichgew. ist, trägt in kleinen Anteilen das der erstrebten Zus. der Legierung entsprechende Salzgemenge ein und führt der Kathode so viel Pb zu wie ihr durch die abgelassene Legierung entzogen wird. W. MATHESIUS (*D. R.-P.* 355429, 24. 12. 1920). Man läßt auf einem Pb-Bade Na auf $CaCl_2$ wirken, zieht die Salzschicht von der Legierung ab, bringt $BaCl_2 + SrCl_2$ auf und elektrolysiert weiter. So entsteht Pb mit 2 % Ca und je 1 % Sr und Ba. W. u. H. MATHESIUS (*Engl. P.* 185124, 24. 8. 1922). — Die Mikrostruktur der als Lagermetall dienenden Legierung mit 1.90 % Ca, 1.00 Sr, 1.10 Ba, 1.37 Cu, 0.10 Na zeigt auf etwa 2 % der Fläche (100 auf 1 qmm) hellrote äußerst harte Kristalle a aus Cu-reichem Ca, auf 50 % weniger helle und harte b aus Pb_3Ca und Pb_3Sr, sowie 2 Eutektika, auf 36 % ein weniger dunkles c, Pb-reich und am wenigsten hart, auf 12 % ein stärker dunkles d, Ba-reich und etwas weicher als b. c enthält auch kleine Mengen der Erdalkalimetalle und von Na in fester Lsg., die das Härten beschleunigen. — Beim Abkühlen der Schmelze wirkt die beginnende Abscheidung von b impfend auf die von a, das nun verhältnismäßig schnell unter Wärmeentw. krist., sodaß die Erstarrungskurve bei etwa 550° für kurze Zeit wagerecht wird. Die Abscheidung von b schreitet bis etwa 310° fort. Dann erscheint c und bei etwa 290° d. — Lineares Schwindmaß 0.77 bis 0.79 %. Härte 28 Brinell (10 mm, 500 kg). Schlagfestigkeit 16.5 kg/qmm bei 15° (14.8 bei 100°, 11.2 bei 175°); Höhenverminderung beim Stauchen bis zum Bruch 26.7 (33.0, 37.6) %. E. PIWOWARSKY bei L. FILIPOFF (*Met. Ind. Lond.* **22.** (1923) 146).

Blei und Magnesium.

A. *Bleimagnesium.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* α) *Darstellung.* — Zu S. 595, Z. 4 des vorletzten Absatzes. — Im Graphittiegel unter KCl + LiCl. STEPANOW (I, 218).

Zu S. 595, Z. 13 im vorletzten Absatz (Darst. 1.). — Schm. und Abkühlen unter H-Strom. GOEBEL.

β) *Das System.* — Zu S. 596, Z. 4 v. o. — Die Einzelmetalle scheiden sich aus den mit einander vollständig mischbaren Schmelzen ohne nachweisbare Beimengung aus. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **53,** (1907) 454). Aus Mitteilungen von STENQUIST [S. 596 unter γ); auch *Bayer. Ind. Gewerbebl.*, 22. 1. 1921]

sowie BENEDICKS (ebenda) ist zu folgern: Pb kann fest wenig Mg lösen unter B. von Mischkristallen. W. GUERTLER (*Z. Met.* **13**, (1921) 245).

γ) Physikalische Eigenschaften. — Gleich hier hinter lies auf S. 596, Z. 1 des 2. Absatzes. — Mit steigender Menge Mg (bis 13%) stahlgrau, an der Luft allmählich grauschwarz. J. GOEBEL (*Z. Met.* **14**, (1922) 360).

Zu S. 596, Z. 7 im 2. Absatz. — Statt „*angew.*" lies „*anorg.*". Die Härte (Brinell, 20 kg, 4 mm, 20 Sek.) nimmt bis 2% Mg schnell zu, fällt dann etwas bis zur eutektischen Legierung und steigt langsam wieder. Die Nachhärtung der abgeschreckten untereutektischen Legierungen erreicht sehr schnell (in 24 Stdn.) ihren Höchstwert und nimmt dann langsam ab, indem die Härte sich der des stabileren Zustandes der langsam abgekühlten Legierungen nähert. GOEBEL. Im einzelnen nach GOEBEL:

% Mg	kalt gegossen			langsam abgekühlt		
	sofort	nach 24 Stdn.	3 Mon.	sofort	nach 24 Stdn.	3 Mon.
0	4.1 ± 0.1	4.1 ± 0.1	4.1 ± 0.1	4.0 ± 0.1	4.0 ± 0.1	4.0 ± 0.1
0.5	8.9 ± 0.3	10.1 ± 0.3	8.9 ± 0.3	8.1 ± 0.2	8.8 ± 0.2	8.2 ± 0.1
1.5	16.5 ± 0.6	18.4 ± 0.4	15.4 ± 0.4	15.1 ± 0.4	15.5 ± 0.3	15.2 ± 0.4
3.0	16.7 ± 0.8	18.1 ± 0.7	20.7 ± 0.5	15.6 ± 0.2	15.9 ± 0.4	17.2 ± 0.5
5.8				18.2 ± 0.8	18.3 ± 0.7	
12.4				25.5 ± 0.9	23.7 ± 1.0	
13.0	29.2 ± 0.7	27.1 ± 1.0				

Zu S. 596, Z. 11 im 2. Absatz. — Die untereutektischen Legierungen haben eine gewisse Zähigkeit; die übereutektischen sind sehr spröde. GOEBEL.

Zu S. 596, Ende des 2. Absatzes. — Das Potential der Legierungen gegen Pb in 0.5 mol. $MgSO_4$ ist zuerst etwa das des Mg (—1.50 Volt) und sinkt zwischen 25 und 36 At.-% Pb um etwa 0.14 Volt auf 1.08. Dieses Potential der Verb. $PbMg_2$ bleibt ungefähr bis gegen 90 At.-% Pb und fällt dann zu dem des Pb ab. R. KREMANN u. J. GMACHL-PAMMER (*Z. Met.* **12**, (1920) 360).

δ) Chemisches Verhalten. — Zu S. 597, Z. 1 v. o. — Die Unbeständigkeit an der Luft nimmt mit steigendem Mg-Gehalt schnell zu. Bei 7% Mg in 4 Wochen starker Angriff, bei 13% Mg nach 6 Stdn. rauhe glanzlose Oberfläche. GOEBEL.

Zu S. 597, Z. 4 v. o. — Das schwarze Pulver dürfte aus Magnesiumsuboxyd und Pb, teilweise vielleicht auch aus Pb_2O bestehen. Die Oxydation an feuchter Luft wird jedenfalls durch B. von Ortselementen beschleunigt, in denen bei bleireichen Legierungen $PbMg_2$, bei bleiarmen Mg Lösungselektrode ist. KREMANN u. GMACHL-PAMMER.

b) $PbMg_2$. — Zu S. 597, Z. 2 im 2. Absatz. — Bildungswärme verhältnismäßig klein. KREMANN u. GMACHL-PAMMER (361).

Zu S. 597, Z. 3 im 2. Absatz. — Härte 3.5 (Mohs). P. SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* **38**, (1903) 265).

Zu S. 597, Ende des 2. Absatzes. — Der schnelle Zerfall der Verb. an der Luft erklärt sich dadurch, daß sie verhältnismäßig unedel ist. KREMANN u. GMACHL-PAMMER.

Blei und Aluminium.

A. *Bleialuminium.* a) *Darstellung und Natur.* — Zu S. 600, Z. 2 im letzten Absatz. — Blatt-Al schm. beim Erhitzen mit Pb in der Leere und mengt sich gut bei Dunkelrotglut. Die entstehende Legierung erniedrigt beim

Lösen in mehr Pb dessen Erstarrungspunkt nicht. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 905). — Zwischen „sich" und „nicht" ist „fl." einzufügen.

Zu S. 600, Z. 4 im letzten Absatz. — Die Angabe auch bei: C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **48**, (1890) 25).

Zu S. 600, Z. 15 im letzten Absatz. — Bleiben die geschm. Mischungen der Metalle einige Stdn. bei 800° ruhig stehen, so hält im Durchschnitt das Pb 0.07 % Al gel., das Al 1.91% Pb. Die Grenze für das Gleichförmigbleiben geschm. Pb-Sn-Al-Legierungen entspricht der binären Legierung nach $PbAl_7$, C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1892/3) 16, 18), während die Ag-Pb-Al-Legierungen auf Pb_3Al hindeuten. WRIGHT (23). Für die Konz. der Mischkristalle gilt dasselbe wie bei Pb-Zn [S. 727]. TAMMANN.

Zu S. 600, Ende. — Andere Metalle bilden ternäre Legierungen, die im allgemeinen die Merkmale wie die ternären von Pb-Zn [S. 727] haben. WRIGHT u. THOMPSON (I, 26).

b) *Eigenschaften.* — Zu S. 601, Z. 9 v. o. — Zufügen eines Oxydationsmittels erhöht die D. und die Widerstandsfähigkeit gegen Druck und chem. Angriff. F. MILLIKEN für S. F. WEAVER u. J. M. REPPLIER (*Am. P.* 1385223, 24. 5. 1920).

Zu S. 601, Z. 10 v. o. — Schmpp., gemessen mit dem Pt/Pt-Ir-(Ni-Cu-) Thermoelement: bei 8 % Pb 643 (645)°, 6 % 648 (652)°, 4 % 637 (635)°. H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **143**, (1906) 397).

Blei und Silicium.

B. *Bleisilikate.* B[1]. *Allgemeines und Verschiedenes.* a) *Vorkommen* und *Darstellung.* — Zu S. 605, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — 6. Aus Pb-Lsgg. durch 1. Silikate. Die Fällung erfolgt leichter als in den Lsgg. des Ni, Ag, Mg, Ca; schwieriger als in denen dss Cd, Mn, Zn, Cu. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **609**; *Chem. N.* **113**, (1916) 206). — So lies zunächst und füge dann die Angaben von S. 605 unter 6. an.

b) *Das System PbO-SiO_2.* — Zu S. 606, Z. 9 v. o. — S. a. P. WEILLER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1063).

B[2]. *Einzelne Verbindungen und Schmelzen.* h) $3PbO,2SiO_2$. *Bleipyro-* oder *-mesosilikat.* $Pb_3Si_2O_7$. *Barysilit.* — Zu S. 610, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. in zwei kristallographisch etwas verschiedenen [Ausführliches darüber im Original] Arten, D. 6.53 (6.706) aus Jakobsbergs Mangangruben bei Nordmarken von R. MAUZELIUS (N. SAHLBOM) 77.63 (77.70) % PbO, 16.61 (16.50) SiO_2; mit 1.75 (0.52) CaO, 3.05 (2.83) MnO u. a. Summe 99.95 (99.82). G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* **6**, (1916/17) No. 21, 14).

k) PbO,SiO_2,xH_2O. *Bleimetasilikat.* $PbSiO_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 611, Z. 1 des Abschnitts k).

Zu S. 611, Z. 2 v. u. — Daraus ergibt sich die Mol.-Wärme 22.1 (ber. als Summe der At.-Wärmen 21.0). G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **125**, (1922) 302).

Auf S. 612 ist hinter dem 2. Absatz einzufügen:

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man gießt 0.5 %ige Na_2SiO_3- und 4 %ige $Pb(NO_3)_2$-Lsg. zusammen, filtriert den sich gut absetzenden Nd. ab und trocknet auf dem Wasserbade. — Weiß. Schm. in schwacher Glut. Hygroskopisch. H_2S wirkt sehr leicht ein. — Gef. 68.3 % Pb, 24.1 SiO_2, 6.5 H_2O (ber. 68.7, 25.3, 6.0). R. SCHWARZ u. G. A. MATHIS (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 76).

B.[3] *Bleimetasilikat-Ammoniak.* $PbSiO_3,H_2O,\frac{1}{2}NH_3$. — Wasserfreies Silikat liefert kein Ammoniakat. — Anlagern von NH_3 an B[2], k, β) im Tensi-Eudio-

meter, auch bei 0°, —15° und durch Einw. von fl. NH_3 bei —79°. — Gef. 2.9, 2.8, 2.7 % NH_3 (ber. 2.7). SCHWARZ u. MATHIS (77).

F. *Kaliumbleisilikate.* F[1]. *Allein.* a) *Gewöhnliche Bleigläser.* — Zu S. 614, Z. 3 im 2. Absatz. — Flintglas wurde homogen zuerst von P. L. GUINAND († 1824) erzeugt. W. ZSCHOKKE (*Z. Instrum.* **42**, (1922) 208). — Die gewöhnliche *Bleiglasur* wird hergestellt durch nasses Zusammenmahlen von Fritte (Bleidisilikat) mit einer Boraxfritte und einem rauhen Körper (Porzellanerde, Cornish stone). Vgl. W. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 470; *C.-B.* **1904**, II, 620).

Zu S. 614, Z. 13 im 2. Absatz. — Die innere Reibung beim Drillen von Fäden hat für Bleiglas bei 250° einen höchsten und kurz darauf einen niedrigsten Wert. Koeffizient bei 360° 13.4028. C. E. GUYE u. S. WASSILEW (*Arch. phys. nat.* [4] **37**, (1914) 301). Die durch innere Reibung bedingte Dämpfung nimmt zwischen —80° und —194°, ähnlich wie die des Quarzes, nur langsam ab. C. E. GUYE u. P. BARBIER (*Arch. phys. nat.* [4] **46**, (1918) 328).

Zu S. 614, Z. 11 v. u. im 2. Absatz. — Wärmeleitung im Flintglas 0.086 (Crownglas 0.098, Spiegelglas 0.107) C.G.M., H. MEYER (*Wied. Ann.* **34**, (1888) 602); d. h. 0.0014 C.G.S. (Crownglas 0.0016); selbst gef. 0.0020 (Crownglas 0.0024). CH. H. LEES (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1891/2) 423). Die Wärmeleitfähigkeit nimmt (wie bei andern amorphen Körpern) mit der Temp. zu, ähnlich wie die spez. Wärme. A. EUCKEN (*Ann. Phys.* [4] **34**, (1911) 185). Ausdehnungskoeffizient: J. WOLF (*Sprechsaal* **44**, (1910) 627). — Brechungsindices für Steinheil'sches Flintglas [mit 5.8 % K_2O, 37.0 PbO, 54.8 SiO_2, VAN KERKHOFF (*Arch. Teyler* **3**, (1870) 117)] bei 20.2° A 1.60184, D. 1.61162, G. 63400 (Crownglas 1.50994, 1.51531, 1.52669). VAN DER WILLIGEN (*Arch. Teyler* **1**, (1868) 201; **2**, (1869) 183). Brechungsindex und Dispersion bei verschiedener Zus.: R. J. MONTGOMERY (*J. Am. Ceram. Soc.* **3**, (1920) 900). Temp.-Koeffizienten des Brechungsverhältnisses: J. W. GIFFORD (*Proc. Roy. Soc.* [A] **91**, (1915) 319).

Zu S. 614, Z. 8 v. u. — Färbung durch X-Strahlen als Folge der Neutralisation der positiven Ionen und Freiwerden von Blei. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **171**, (1920) 627).

Zu S. 615, Z. 1 v. o. — In Ggw. von Alkalien oder Chloriden wird aus Glas mit 14 % Pb an h. Milch Pb abgegeben, z. B. in 20 Min. 3 bis 9 mg/l. Die Milch wurde nach einiger Zeit gelblichbraun. Das Glas zeigt zuweilen bräunlichen Anflug. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] **18**, (1918) 291).

G. *Calciumbleisilikate.* a) *Allein.* a[1]) *Mineralien.* α) *Ganomalith.* — So lies auf S. 615 im vorletzten Abschnitt, lasse zunächst diesen mit nachstehenden Ergänzungen folgen und füge schließlich β) an.

Zu S. 615, Z. 3 im Abschnitt G, a[1]). — Ist wahrscheinlich das Trisilicopentaoxysilicatosalz $Ca(OH)_2.Ca_3Pb_5$ $[Pb(SiO_5.SiO_2)_8]$. J. JAKOB (*Helv. Ch. A.* **3**, (1920) 669).

Zu S. 615, Z. 6 im Abschnitt G, a[1]). — Hexagonal, weil er gut nach einem hexagonalen Prisma spaltet. Spaltbarkeit nach der Basis weniger gut. N. ZENZÉN (*Geol. Fören.* **37**, (1915) 294; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, II, 25).

Zu den Tabellen im vorletzten Abschnitt auf S. 615:

SAHLBOM.

	I.	II.
CaO	10.42	7.31
PbO	66.53	70.14
SiO_2	17.74	17.21
	99.11	98.39

I. Von Jakobsberg, II. Långbanshyttan, D. 5.576. Summen mit kleinen Mengen anderer Bestandteile. N. SAHLBOM bei G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* **6**, (1916/17) Nr. 21, 18).

Zu S. 615, Ende des vorletzten Absatzes. — S. a. unter Pb und Mn [S. 665].

β) $Ca_2Pb(SiO_3)_3$. — *Margarosanit.* — Zu S. 615, nach Z. 4 v. u. — Teilweise schon 1899 von S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN untersucht. [Nicht veröffentlicht.] — Von μαργαρίτης (Perle) und σανίς (Tafel). — Farblose durchsichtige perlglänzende

dünne wahrscheinlich trikline Blättchen von rhombischer Form, die zu Platten aufeinander gelagert sind. D. 3.991. Härte 2.5 bis 3. Spaltbar wie Glimmer parallel der Tafelfläche sehr vollkommen, gut in zwei darauf fast senkrechten Richtungen. Schm. leicht in reduzierender Flamme zu einem grauen undurchsichtigen Glase, ziemlich schwer in oxydierender, in der er amethystfarben wird. HNO_3 zers. W. E. FORD u. W. M. BRADLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 42, (1916) 159). [S. a. G. FLINK (*Geol. Fören.* 39, (1917) 426; *N. Jahrb. Miner.* 1919, 28).]

			FORD u. BRADLEY.			Mittel unmittelbar	Mittel umger.
CaO	21.73	21.61	21.62	21.97		21.73	22.66
PbO	43.17	43.15	43.30	43.89	43.67	43.50	43.57
SiO_2	35.10	33.73	33.73	33.98	33.39	33.71	33.77
$2CaO,PbO,3SiO_2$	100.00	99.95	100.34			100.66	100.00

Etwas CaO ist durch MnO vertreten. FORD u. BRADLEY.

c) *Mit Chlorid. Nasonit.* $Ca_4Pb_6Cl_2(Si_2O_7)_3$. — Zu S. 616, Z. 1 und 2 im 2. Absatz. — Ist wahrscheinlich das Trisilicopentaoxysilicatosalz $CaCl_2.Pb_5Ca_3[Pb(SiO_5.SiO_2)_3]$. JAKOB. — Hexagonal. PALACHE; ZENZÉN.

J. *Aluminiumbleisilikate.* J[1]. *Allein.* — Auf S. 617 füge nach dem 3. Absatz ein:

c) *Bleipermutit.* $Al_2O_3,PbO,3SiO_2,5H_2O$. — Aus der (NH_4)-Verb. und $Pb(NO_3)_2$-Lsg. — Mol.-Vol. bei 18° 207.5 ccm, Kationenvol. 30.5 ccm, Atomradius 1.92 cm, Kationenradius 2.24 cm. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* 5, (1921) 324, 327, 329).

J[2]. *Mit Natrium und Schwefel. Bleiultramarine.* a) *Abkömmlinge des Ultramarinblaus.* — Zu S. 617, Ende des 4. Absatzes. — Lies „105" statt „97".

Zu S. 617, Z. 1 im 5. Absatz. — Der von PHILIPP (*Ann.* 183, (1876) 161) aus Ultramarinblau und $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bei 160° bis 170° erhaltene schmutzig gelbe Körper, der mit sd. HCl weiß wird, ist kein Bleiultramarin, da er durch Säuren unter B. von PbS schwarz wird. SZILASI (106).

Blei und Chrom.

I. Blei und Chrom allein und mit Sauerstoff. C. *Bleichromate.* C.[1] *Pb^II-Verbb.* C.[1, a)] *Allgemeines.* a) *Darstellung.* — So lies auf S. 618, Z. 1 des 3. Absatzes und fahre fort: — In geschm. NaCl oder $KNO_3 + NaNO_3$ liefert die Einw. von PbO auf Na_2CrO_4 Chromgelb, auf $Na_2Cr_2O_7$ oder $K_2Cr_2O_7$ braungrüne Körper mit Cr^{III}, auf $PbCrO_4$ basische Chromate, von denen in der Nitratschmelze sich Pb_4CrO_7, Pb_3CrO_6, Pb_2CrO_5, $Pb_3Cr_2O_9$ bilden. J. F. G. HICKS (*J. Phys. Chem.* 25, (1921) 545).

b) *Die Systeme.* b[1]) *System PbO-CrO_3.* — Nun folgt der übrige Teil des 3. Absatzes auf S. 618.

b[2]) *System PbO-$PbCrO_4$.* — So lies im 4. Absatz auf S. 618. Auf diesen lasse folgen:

b[3]) *System Pb-$PbCrO_4$.* — Die thermische Unters. ergibt die 4 unter a) genannten Verbb. Andere basische Chromate sind Gemische oder Lsgg. dieser Verbb. ineinander. HICKS.

C.[1, b)] *Basisch.* a) *Allgemeines und Verbindungen von nicht angegebener Zusammensetzung.* — So lies auf S. 618, Z. 1 des 5. Absatzes und fahre gleich fort: — Eine einheitliche Auffassung für e) und f) ergibt sich durch Betrachtung als $[Pb(OPb)_3]Cr_2O_7$ und $[Pb(OPb)_2]Cr_2O_7$. WEINLAND u. PAUL (246).

e) $2PbO,CrO_3$; $PbO,PbCrO_4$. — Zu S. 619, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Ist nicht das Salz der Orthochromsäure H_2CrO_5, sondern das des Monohydrats von H_2CrO_4 oder ein wahres basisches Salz oder eine Verb. höherer Ordnung, HICKS; letztere nach der Solvolyse von PbO und $PbCrO_4$ in schm. NaCl oder $KNO_3 + NaNO_3$. J. F. G. HICKS mit W. A. CRAIG (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 563).

α) *Darstellung.* — Zu S. 620, nach Z. 9 v. o. — 4.[a] Aus der h. Lsg. von $[Pb_2(OH)_2](ClO_3)_2,H_2O$ [S. 883] durch K_2CrO_4. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 257).

Zu S. 620, Z. 11 v. o. —; in $KNO_3 + NaNO_3$. HICKS. — 5[a]. Entsteht nur bei langsamem Abkühlen der Schmelze aus $PbCrO_4$, PbO und NaCl. Bei schnellem kann die notwendige Solvolyse des $PbCrO_4$, die verhältnismäßig klein ist, nicht in Wrkg. treten. Aus ähnlichem Grunde entsteht die Verb. auch nicht beim Eingießen der Schmelze in W. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 620, Z. 25 v. o. (Darst. 6.). — Beim Schm. erfährt ein Teil des $PbCrO_4$ Solvolyse. Das PbO addiert sich dann zum Rest molekular. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 620, S. 11 v. u. im 1. Absatz (Darst. 8.). — Aus $PbCrO_4$ durch hydrolytische Spaltung mit NaOH. HICKS.

β) *Eigenschaften.* — Zu S. 620, Z. 3 im letzten Absatz. — Nach (4[a]) feurig rotes Pulver. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 621, Z. 4 v. u. im Abschnitt e). — Gef. 75.76% Pb, 20.86 CrO_4 (ber. 75.84, 21.23). WEINLAND u. PAUL.

f) $3PbO,2CrO_3$; $PbO,2PbCrO_4$. — Zu S. 621, Z. 10 im 3. Absatz v. u. — 3.[a] Man setzt zur h. Lsg. von $^1/_{20}$ Mol. $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$ [S. 883] in 150 ccm W. eine von 7.6 g $(NH_4)_2CrO_4$ in 100 ccm W. und kocht, bis der gelbe Nd. tief orangerot geworden ist und seine Farbe nicht mehr ändert. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 621, Z. 10 v. u. im 3. Absatz v. u. (Darst. 5.). — Aus PbO und $PbCrO_4$ in geschm. $KNO_3 + NaNO_3$; ähnlich e). HICKS.

Zu S. 621, Ende des 3. Absatzes v. u. (Darst. 8.). — Entsteht durch Hydrolyse von $PbCrO_4$ durch NaOH nicht. (Unterschied von e).) HICKS.

Zu S. 622, Z. 6 v. o. — Nach (3[a]) tief orangerotes Pulver. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 622, Ende von Abschnitt f). — Gef. 70.97% Pb, 26.26 CrO_4 (ber. 71.48, 26.68). WEINLAND u. PAUL.

C.[1, c)] *Normales Blei(2)-chromat.* $PbCrO_4$. a) *Kristalloid.* α) *Darstellung.* — Zu S. 622, Z. 2 im letzten Absatz. — Die Fällung ist in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von viel Chloriden nicht quantitativ. L. DEDE u. P. BONIN (*Ber.* 55, (1922) 2327).

Zu S. 624, Z. 11 v. o. (Darst. 10.). — Der Nd. ist feiner aus verd. wss. Lsg. als aus konz. Die Temp. beeinflußt die Feinheit wenig. In alkoh. Lsgg. beider Reagentien sowie aus der Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in A. und von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Glycerin Trübungen; Nd. erst auf Zusatz von W. In CS_2-Lsg. keine Rk. G. N. RIDLEY (*Chem. N.* 125, (1922) 12).

Zu S. 624, Ende des 1. Absatzes. — Die bei längerer Diffusion (auch von K_2CrO_4) entstehenden Zwischenschichten, die oft schraubenartiges Gefüge haben, verdanken ihre B. dem Licht, nicht der Wärme oder einem Konz.-Abfall. E. HATSCHEK (*Proc. Roy. Soc.* [A] 99, (1922) 496).

β) *Physikalische Eigenschaften.* β[1]) *Struktur und Aussehen.* — Zu S. 626, Z. 15 im letzten Absatz. — D. 6.123; Aeq.-Vol. 52.7. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42).

Zu S. 627, Ende des 1. Absatzes. — Rekristallisation des Pulvers (Korn-Dm. $<$0.3 mm) beginnt bei 237° bis 248°. G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 127).

β[2]) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Gleich hier hinter lies auf S. 628,

Z. 1 des letzten Absatzes. — 1 g pulvriges hat an der für Adsorption in Betracht kommenden Oberfläche (der spezifischen) 70×10^{-4} g Pb. F. PANETH (*Z. Elektrochem.* **28**, 113; *C.-B.* **1922**, III, 208).

Zu S. 628, Z. 10 im letzten Absatz. — Bei —190° Verfärbung des krist. natürlichen und pulvrigen künstlichen. M. BAMBERGER u. R. GRENGG (*C.-B. Miner.* **1921**, 65).

γ) *Löslichkeit.* — Zu S. 629, letzte Zeile. — K. verd. H_2SO_4 zers. langsam; h. löst schnell die Hauptmenge des CrO_3, während ein Teil als $PbCrO_4$ an $PbSO_4$ gebunden bleibt. H. verd. HCl löst vollständig; das beim Erkalten ausfallende $PbCl_2$ ist frei von $PbCrO_4$. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 267). — Praktisch unl. in $NaC_2H_3O_2$. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **57**, (1920) 934).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 631, Z. 7 v. o. — Ein schm. Gemenge gleicher Mol. KNO_3 und $NaNO_3$ bewirkt Solvolyse, die vollständiger als bei $BaCrO_4$ und Ag_2CrO_4 ist. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 631, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — In schm. NaCl ziemlich geringe Solvolyse, die (wie die durch schm. $KNO_3 + NaNO_3$) ein wahres Gleichgew. darstellt. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 632, Ende des 1. Absatzes. — $AgNO_3$ (3 Tropfen 1%ig. Lsg.) färbt rotbraun durch Umsetzung zu Ag_2CrO_4. K. JELLINEK u. H. ENS (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 196).

Blei und Wolfram.

A. *Wolframblei.* — Zu S. 641, Ende des 1. Absatzes. — Den Legierungen gleicht die Mischung, die durch Kneten, Pressen usw. der sehr fein verteilten Metalle (Pb-Teilchen größer als W-Teilchen) erhalten wird. A. O. RODRIGUEZ (*Engl. P.* 199 958, 11. 7. 1922).

B. *Bleiwolframate.* c) $PbWO_4$. — Zu S. 641, Z. 11 v. u. — Stolzit hat D. 8.30; Aeq.-Vol. 54.8. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 42).

Am Schluß von S. 645 ist anzufügen:

G.[a] *Kaliumbleiphosphorwolframat.* — S. unter F, b[1]), S. 645.

Blei und Molybdän.

B. *Bleimolybdate.* d) $PbMoO_4$. d[1]) *Kristalloid.* α) *Vorkommen und Darstellung.* — Zu S. 647, Z. 2 v. u. — In Sarrabus (Sardinien) stets auf Pyromorphit (Verwitterungsprod. von Bleiglanz) aufgewachsen. E. TACCONI (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 498).

β) *Struktur und Farbe.* — Zu S. 648, Z. 15 im letzten Absatz. — Aus der Schmelze des aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2WO_4 erhaltenen Nd. farblose oder weiße [tetragonale] Blätter, an einigen Stellen gelblich durch eine Pb, Mo, O enthaltende Verb.; vereinzelt, augenscheinlich durch Reduktion eines kleinen Teils, hellgrün. Gewöhnlich sind zwei Reihen länglicher Kristalle senkrecht zu einander verwachsen. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* **45**, 1; *Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 213).

Zu S. 649, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Verfärbung des natürlichen bei —190°. M. BAMBERGER u. R. GRENGG (*C.-B. Miner.* **1921**, 65).

γ) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 649, Z. 2 im vorletzten Absatz. — D. 6.81?, Aeq.-Vol. 54?. NIGGLI.

Zu S. 649, Z. 6 im vorletzten Absatz. — Brechungsindices von Wulfenit der Red Cloude-Grube $\omega = 2.4053$, $\varepsilon = 2.283$; Extinktionskoeffizient 0.0486 (C), 0.0625 (D), 0.455 (E). P. ITES (*Ueb. die Abhängigkeit der Absorpt. des Lichtes von der Farbe in krist. Körpern, Dissert., Göttingen* **1903**; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 303).

Zu S. 649, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Zuweilen radioaktiv. So Wulfenit aus Sardinien. L. FRANCESCONI, L. GRANATA, A. NIEDDU u. G. ANGELINO (*Gazz. chim. ital.* **48**, (1918) I, 112).

Zu S. 649, Ende des vorletzten Absatzes. — Bestrahlen mit Licht macht Wulfenit-Kristalle el. leitend bei Anw. starker el. Felder. R. POHL (*Physikal. Z.* **21**, (1920) 628). — Erstarrungspunkt 1065°. ZAMBONINI.

δ) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Auf S. 650, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz lies: — C. L. ALLEN bei J. W. MALLET (*Chem. N.* **44**, (1881) 203).

Auf S. 651 ist nach dem 3. Absatz einzufügen:

f) *Bleimolybdat mit Wasserstoffperoxyd.* — Aus $14NH_3,18MoO_3,3H_2O_2,18H_2O$ [III, 1, 913] durch Umsetzung. C. BAERWALD (*Ber.* **17**, (1884) 1206).

Blei und Uran.

A. *Blei, Uran und Sauerstoff.* A.[1] *Bleiuranate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 654, Z. 1 im 2. Absatz: — a⁰) $3PbO,2UO_3$. — Schm. von grünem U_8O_8 mit $PbClO_3$, Entfernen des $PbCl_2$ durch Schm. mit KCl und Auswaschen mit h. W., des PbO mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Zuckerwasser. — Gelbes Pulver. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 338).

Auf S. 656 lies oben:

B. *Bleiphosphaturanate.* a) $2PbO,P_2O_5,UO_3,H_2O$. — *Parsonsit.* — Blaßbraune (Pulver braun, etwas rosa) schwach doppelbrechende prismatische Blättchen, n > 1.99; monoklin oder triklin. D.[17] 6.23. Radioaktiv. A. SCHOEP (*Compt. rend.* **176**, (1923) 171).

b) $4PbO,3P_2O_5,8UO_3,12H_2O$. α) *Dewindtit.* — Nun folgt der 1. Absatz von S. 656.

β) *Stasit.* — Schmutzig gelber Ueberzug auf Kupferuranit (Torbernit), u. Mk. goldgelbe durchsichtige doppelbrechende Prismen. D.[17] 5.03. — Gef. im Mittel 25.86 % PbO, 10.47 P_2O_5, 56.02 UO_3, 5.60 H_2O. A. SCHOEP (*Compt. rend.* **174**, (1922) 875).

Auf S. 657 ist am Ende einzufügen:

E. *Blei, Uran und Chrom.* — Wss. $(UO_2)CrO_4$ fällt Pb-Lsgg. J. FORMÁNEK (*Ann.* **257**, (1890) 109).

Blei und Vanadium.

A. *Blei, Vanadium und Sauerstoff.* A.[2] *Bleivanadate.* A.[2, a] *Das System PbO-$Pb_3(VO_4)_2$.* — So lies auf S. 658 im 2. Abschnitt und fahre gleich fort: — Die Abkühlungskurve ergibt die Verb. $8PbO,V_2O_5$ oder $5PbO,Pb_3(VO_4)_2$ bei 43.32 % (16.66 Mol.-%) $Pb_3(VO_4)_2$ und 794°, während Anzeichen für die B. von $PbO,Pb_3(VO_4)_2$ und $PbO,3Pb_3(VO_4)_2$ fehlen. Größte Dauer der eutektischen Haltezeiten bei 23.33 % (7.37 Mol.-%) und 760°, 69.99 % (37.92 Mol.-%) und 754°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) I, 59).

A.[2, b] *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen a) bis h) auf S. 658 und 659 mit den Ergänzungen.

c) $3PbO,V_2O_5$. — Zu S. 658, Z. 3 im 4. Abschnitt. — Erstarrungspunkt 952°. AMADORI (42).

e) $2PbO,V_2O_5,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 658 im 3. Absatz v. u., lasse diesen folgen und füge an:

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* *Bzw.* $Pb(OH)VO_3$. — Vorübergehend bei Einw. von W. auf $PbCl_2,Pb(VO_3)_2$. [S. nachstehend.] CUTTICA, TARCHI u. ALINARI.

C. *Blei, Vanadium und Halogene.* a) *Bleifluoridvanadat.* $PbFl_2,3Pb_3(VO_4)_2$. *Fluorvanadinit.* — Zu S. 660, Z. 4 im 2. Absatz. — Die Erstarrungskurve ergibt die Verb. bei 91.25 % (75 Mol.-%) $Pb_3(VO_4)_2$ und 916°, sowie Eutektika bei 26% (9.18 Mol.-%) und 662°, 94% (81.84 Mol.-%) und 912°. AMADORI (47). — Sechsseitige Prismen wie die P-Verb. [S. 891]. AMADORI (70).

b) *Bleichloridvanadate.* α) *Allein.* α[1]) $PbCl_2,3Pb_3(VO_4)_2$. — So lies auf S. 660, Z. 1 des 3. Absatzes und lasse nun den Abschnitt α) von S. 660 und 661 mit nachstehenden Ergänzungen folgen.

Zu S. 660, Z. 5 im 4. Absatz. — 1[a]. Aus der $PbCl_2$-$Pb_3(VO_4)_2$-Schmelze wie die P-Verb. [S. 892]. AMADORI (70).

Zu S. 660, nach dem 4. Absatz. — Die Erstarrungskurve der Schmelze der Bestandteile ergibt als Höchstpunkt bei 90.19 % (75 Mol.-%) $Pb_3(VO_4)_2$ und 990° die Verb., sowie Eutektika bei 10 % (3.49 Mol.-%) $Pb_3(VO_4)_2$ und 468°, 98 % (94.12 Mol.-%) und 912°. Keine Umwandlung beim Abkühlen. AMADORI (53).

Zu S. 660, Z. 6 v. u. im vorletzten Absatz. — Schmp. des natürlichen 976°, Umwandlung bei 710°. W. EISSNER (*Dissert., Leipzig* 1913; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, I, 205).

Zu S. 660, Z. 5 v. u. — Nach (1[a]) strohfarbene sechsseitige Prismen, sehr ähnlich der isomorphen P-Verb. [S. 892]; a : c = 1 : 0.71115; $(10\bar{1}1):(\bar{1}011) = 78° 47'$, $(10\bar{1}1):(0001) = {}^*39° 23^1/_2'$, $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = {}^*50° 36^1/_2'$, $(10\bar{1}0):(01\bar{1}1) = {}^*71° 30'$, $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 37° 0'$. [Vergleich mit natürlichen Kristallen im Original.] AMADORI (77).

Auf S. 661 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

α[2]) $PbCl_2,Pb(VO_3)_2$. — Konstitution $Pb{=}O_2{=}V{\lt}^{Cl}_{=O}$. — Aus $VOCl_3$ und PbO im Einschmelzrohr bei 160°. Das überschüssige $VOCl_3$ wird abgesaugt. — Dunkel ziegelrotes Pulver. W. zers. in $Pb(OH)VO_3$ und HCl, die dann weiter aufeinander reagieren. V. CUTTICA, A. TARCHI u. P. ALINARI (*Gazz. chim. ital.* **53**, (1923) I, 189).

D. *Blei, Vanadium und Phosphor.* a) *Bleiphosphatvanadat.* — So lies auf S. 662 im 2. Absatz und fahre fort: — Mischkristalle aus den Schmelzen der Bestandteile wie beim Phosphatarsenat [S. 920]. AMADORI (64).

b) *Bleifluoridphosphatvanadat.* — Aus den Schmelzen Mischkristalle. AMADORI (66).

c) *Bleichloridphosphatvanadat.* — Es folgen die Angaben unter D. auf S. 662. — AMADORI (68, 81).

Blei und Mangan.

A. *Bleimangan.* — Zu S. 663, Z. 6 v. o. — Für die Konz. der Mischkristalle gilt dasselbe wie bei Pb-Zn [S. 727]. TAMMANN.

B. *Blei, Mangan und Sauerstoff.* B[2]. *Verbindungen der Mangansäuren.* a) *Manganite.* a[1]) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 663, Ende von Abschnitt B[2], a[1]). — Die Zus. $xPbO,yMnO_2$ [oder x^1PbO_2,y^1MnO_2] hat vielleicht der bei Einw. von $PbO_2 + HNO_3$ auf $MnSO_4$ entstehende, durch HNO_3 sehr schwer angreifbare Nd. N. A. WALJASCHKO (*J. russ. phys. Ges.* 48, (1917) 1815; *C.-B.* 1923, I, 1484).

Auf S. 664 ist hinter dem 2. Absatz einzufügen:

B.[3] *Mangan(2)-bleisalze.* — $Mn(OH)_2$ gibt mit Pb-Salzlsgg. teilweise in W. l. Doppelsalze. A. BACOVESCU u. E. VLAHUTA (*Ber.* 42, (1909) 2641).

F. *Blei, Mangan und Silicium.* b) *Mit Calcium.* — Zu S. 665, Ende von Abschnitt F, b). — Auch der *Margarosanit* [S. 914] enthält etwas Mn. FORD u. BRADLEY.

Blei und Arsen.

I. Blei und Arsen allein und mit Sauerstoff. A. *Arsenblei.* A[1]. *Allgemeines und Verschiedenes.* — Zu S. 665. letzte Zeile. — Amerikanisches Schrot hatte in 4 Sorten 0.0393 bis 0.2725 % As; außerdem 0.0041 bis 0.0269 C, 0.0002 bis 0.0050 Si, 0.0099 bis 0.0986 Fe, 0.0072 bis 0.0107 Cu. H. HARDAWAY (*Am. Chem. J.* 8, (1887) 432).

c) *Eigenschaften.* — Zu S. 666, Z. 1 im letzten Absatz. — Ein einigermaßen gleichmäßiges Gefüge wird nur beim Gießen kleiner Proben erhalten. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 361).

Zu S. 666, Z. 7 im letzten Absatz. — Das spez. Gew. der in k. Formen gegossenen Legierungen nimmt bis 10% As gleichmäßig ab von 11.340 g/ccm bei Pb auf 11.180 bei 1.5% As, 10.816 bei 5%, 10.293 bei 10%. Der dann einsetzende schnellere Abfall dürfte auf die durch Ungleichförmigkeit der Proben bedingte Ungenauigkeit der Analysen zurückzuführen sein. — Die Härte (Brinell, 20 kg, 4 mm, 20 Sek.) steigt schnell bis 1.5 % As (200 % der Härte des Weichbleis), fällt bis zur eutektischen Legierung, nimmt langsam zu bis 20% As und fällt schließlich gleichmäßig. 3 Monate gealterte Legierungen haben eine vom Eutektikum [3% As] bis 41% As gleichmäßig wachsende Härte. GOEBEL. Im einzelnen Brinell-Härte für die in k. Formen gegossenen (abgeschreckten) Legierungen nach GOEBEL:

% As	0	1.5	5.0	10.0	15.0	20.7	41.1
sofort nach Guß	4.1±0.1	10.6±0.2	10.8±0.3	13.2±0.5	14.9±0.5	24.5±0.7	21.3±0.7
nach 3 Monaten	4.1±0.1	10.5±0.2	10.5±0.4	12.0±0.5	14.1±0.6	16.2±0.7	23.2±0.7

As (0.5 %) erhöht Härte und Schmelzbarkeit des Bleis. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). — Diffuse Reflexion an Schrotkörnern: J. B. MESSERSCHMITT (*Wied. Ann.* 34, (1888) 883).

C. *Bleiarsenate.* C.[1] *Pb^{II}-Salze.* C.[1, a)] *Kristalloid.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 670, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — 5. Die Abkühlungskurve der Schmelzen PbO-$Pb_3(AsO_4)_2$ ergibt die beim Schm. beständige Verb. $8PbO,As_2O_5$ oder $5PbO,Pb_3(AsO_4)_2$ bei 44.62 % (16.66 Mol.-%) $Pb_3(AsO_4)_2$ und 862°, sowie unter Wärmeentw. bei 834° eine beim Schm. unbeständige, die wahrscheinlich $4PbO,As_2O_5$ oder $PbO,Pb_3(AsO_4)_2$ ist. Eutektika bei 19.93 % (5.81 Mol.-%) und 804°, 66.43 % (32.91 Mol.-%) und 815°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 57).

h) $Pb_3(AsO_4)_2,xH_2O$. *α) Wasserfrei.* — Zu S. 673, Z. 5 im 2. Absatz. — Erstarrungspunkt 1042°. AMADORI (42).

II. Blei und Arsen mit Stickstoff sowie mit Schwefel. B. $xPbS,yAs_2S_3$. *Bleisulfarsenite.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Zu S. 679, Z. 2 im 4. Absatz. — Ueber den Zusammenhang der Formeln mit denen anderer Sulfosalze s. G. CESÀRO (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 40, 44, 72).

Zu S. 679, Z. 2 v. u. im 4. Absatz. — Die natürlichen sind nicht isomorph mit den Sulfarseniten des Cu und Ag. Doppelsalze bestehen teilweise, z. B. $2PbS,Cu_2S,As_2S_3$ (Seligmannit). [V, 1, 1325.] W. F. FOSHAG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [5] 1, (1921) 446).

Zu S. 679, Ende des 4. Absatzes. — Jordanit, Dufrenoysit und Sartorit aus dem Binnental enthalten Thallium. A. BRUN (*Bull. soc. franç. minér.* 40, (1917) 110).

f) $3PbS,2As_2S_3$. — Zu S. 681, hinter dem vorletzten Absatz. — Ein bleigraues *faserförmiges* Mineral aus dem Binnental (Schweiz), das in sehr feinen Nadeln mit Seligmannit gemischt oder in größern Kristallen gitterförmig in den Höhlungen des Dolomits sitzt, hat die Zus. des Rathits, die kristallographischen Eigenschaften des Dufrenoysits. [Analyse von G. T. PRIOR.] H. R. SOLLY (*Miner. Mag.* 18, (1919) 360).

Auf S. 682 ist hinter dem 1. Absatz einzufügen:

g[a]) $5PbS,4As_2S_3$. — Ist die Formel des *Liveïngits* [S. 682].

III. Blei, Arsen und Halogene. A. *Fluorverbindungen.* b) *Bleifluoridarsenate.* α) *Allgemeines.* — So lies auf S. 683, Z. 1 im 3. Absatz und fahre fort: — Eutektika bei 30% (10.46 Mol.-%) $Pb_3(AsO_4)_2$ und 674°, bei 97% (89.81 Mol.-%) und 1018°. AMADORI (46).

β) $PbFl_2,3Pb_3(AsO_4)_2$. — Zu S. 683, Z. 2 im 3. Absatz. — Lies „45" statt „38".

Zu S. 683, Z. 5 im 3. Absatz. — Sechsseitige Prismen wie die P-Verb. [S. 891]. AMADORI (70).

B. *Chlorverbindungen.* B². *Bleichloridarsenate.* a) *Verschiedenes und Allgemeines.* — So lies auf S. 683, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 684, Ende von Abschnitt a). — Gef. nach (4) 74.64% PbO, 2.72 Cl, 22.81 As_2O_5, Summe 100.17, ab 0.61 dem Cl äq. O, bleiben 99.56. MCDONNELL u. SMITH (II, 139). — Eutektika bei 10% (3.47 Mol.-%) $Pb_3(AsO_4)_2$ und 478°, sowie 99% (96.97 Mol.-%) und 1040°. Keine Umwandlung beim Abkühlen. AMADORI (51).

b) $PbCl_2$, $3Pb_3(AsO_4)_2$. *Bzw.* $Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$. — Zu S. 684, Z. 2 im letzten Absatz. — Wie die P-Verb. [S. 892]. AMADORI (70).

Zu S. 685, Z. 2 v. o. — Nach (1) strohfarbene sechsseitige Prismen wie die isomorphe P-Verb.; a:c = 1:0.72754; $(10\bar{1}1):(\bar{1}011)$ = 80° 4', $(10\bar{1}1):(0001)$ = *40° 2', $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0)$ = *49° 58', $(10\bar{1}0):(01\bar{1}1)$ = *71° 14⅓', $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$ = *37° 31⅓'. [Vergleich mit natürlichen Kristallen im Original.] AMADORI (74).

Zu S. 685, Z. 9 v. o. — Schmp. des natürlichen 1079°, Umwandlung bei 395°. W. EISSNER (*Dissert., Leipzig* **1913**; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, I, 205).

Zu S. 686, Ende des 2. Absatzes. — Mimetesit aus der Grube Kadáïnskij, Bezirk Nértschinsk, hat nach NIKOLAJEW 72.54% PbO, 23.33 As_2O_5, mit 1.00 P_2O_5 Summe 96.87. P. v. JEREMEJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] 22, (1886) 332; *Z. Kryst.* 13, (1888) 194).

IV. Blei und Arsen mit Phosphor, Kohlenstoff und Metallen. A. *Mit Phosphor.* — Auf S. 687, Z. 3 v. u. schiebe das Folgende ein, wodurch a) auf S. 687 b) und b) auf S. 688 c) wird.

a) *Bleiphosphatarsenat.* — Aus den Schmelzen der Bestandteile zwischen 1014° und 1042° wird bei schnellem Abkühlen das isomorphe Gemisch kristallinisch, sonst in leicht spaltbaren Blättern erhalten. AMADORI (64).

b) *Bleifluoridphosphatarsenat.* — Zu S. 687, letzte Zeile. — Lies „65" statt „38".

c) *Bleichloridphosphatarsenat.* c²) *Künstlich.* — Zu S. 688, Ende des 4. Absatzes. — Aus den Schmelzen von $PbCl_2,3Pb_3(PO_4)_2$ und $PbCl_2,3Pb_3(AsO_4)_2$ zwischen 1156° und 1140° Mischkristalle. AMADORI (66, 68). Kristallographisches bei AMADORI (79).

J. *Mit Vanadium.* — Gleich hier hinter füge im 5. Absatz auf S. 690 das Folgende ein, wodurch a) dort zu b) und b) zu c) wird.

a) *Bleivanadatarsenat.* — Aus den Schmelzen wie das Phosphatarsenat [s. oben]. AMADORI.

b) *Bleifluoridvanadatarsenate.* — Zu S. 690, Ende des 5. Absatzes. — Lies „66, 67" statt „38".

c) *Bleichloridvanadatarsenate.* — Zu S. 690, Z. 2 im 6. Absatz. — Lies AMADORI (66, 68). Kristallographisches über Mischkristalle bei AMADORI (83).

Blei und Antimon.

A. *Antimonblei.* b) *Das System.* — Zu S. 691, Z. 18 im 2. Absatz. — B. von Mischkristallen scheint nach allen bisherigen Unterss. in merklichem Betrage nicht vorzukommen. E. Heyn u. O. Bauer (*Unterss. üb. Lagermetalle; Sb-Pb-Sn-Legierungen, Berlin* **1914**, 16 [*zugleich als Beiheft Verh. Ver. Gewerbfl.* **1914**]).

Zu S. 691, Z. 14 v. u. — Siehe die mit alkoh. HCl (1 ccm konz. HCl in 100 ccm abs. A.) geätzten Schliffe der Legierungen mit 70, 87 und 92 % Pb bei Heyn u. Bauer (16 u. Tafel I, Abb. 15 bis 17).

Zu S. 692, Z. 4 v. o. — Beziehungen der Härte zur Konstitution s. a. unter c).

Zu S. 692, Z. 5 v. o. — Die Kurve der spez. Geww. ergibt durch den gleichmäßigen Verlauf mech. Gemenge beider Metalle. J. Goebel (*Z. Met.* **14**, (1922) 358).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Struktur.* — Zu S. 692, Z. 2 v. u. — Ueber die Mikrostruktur s. a. S. 691.

Zu S. 693, Z. 9 v. o. — Das Eutektikum zeigt, von Pb (dunkel durch $AgNO_3$) umgeben, Nadeln von Sb, die meist martensitisch, zuweilen in gleichseitigen Dreiecken angeordnet sind, und gelegentlich drei- oder viereckige Gestalt haben, F. L. Brady (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 397); nach langsamem Erstarren und Aetzen mit saurer alkoh. $FeCl_3$-Lsg. ein sich Polyedern annäherndes Netzwerk, dessen zusammengesetzte Körner sich unter stärkerer Vergrößerung zu einem Strahlenbüschel dicht bei einander liegender Fasern (die sich dendritischer Form nähern) auflösen, die sich nach der Korngrenze hin verbreitern. A. M. Portevin (*Engng.* **115**, (1923) 478).

Zu S. 693, Z. 17 v. o. — Auch der mit HNO_3 geätzte Schliff der Legierung mit 30 % Sb zeigt zahlreiche weiße Bestandteile in dunkelm Grunde. H. Fowler (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 138).

Zu S. 693, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Ueberschmelzung führt dazu, daß bei sehr langsamem Abkühlen des Eutektikums (mit 13 % Sb) im untern Teil des Gusses (geätzt mit 4 %ig. alkoh. HNO_3) überschüssige Pb-Dendriten, im obern Teil Sb-Kristalle, im mittleren die Struktur des reinen Eutektikums auftreten. Nach schnellem Abkühlen (Schalenguß) scheiden sich im Ueberschuß Pb und Sb im eutektischen Verhältnis mit einer Grundmasse des eutektischen Aggregats aus. Portevin (505).

Zu S. 692, Z. 1 des letzten Absatzes. — *Verschiedene Eigenschaften* nach der Zusammenstellung [Quellen im Original] von Heyn u. Bauer (224); O. Bauer (*St. Eisen* **35**, (1915) 554):

Zus. in %		Zustand nach schneller Abkühlung bei + 20°					Erstarrungs-	
		Kugeldruck-Härte	Stauchvers.		Druckvers.			
Pb	Sb	kg bei 0.05 mm Eindruck	Spez. Schlagarbeit cm kg/ccm	Schlagfest. kg/qmm	Höhenvermind. des Probezylinders %	Spannung bei 2 % Höhenvermind. kg/qmm	Anfang t°	Ende t°
94	6	15	> 1000	6.5	> 50	400	285	245
88	12	16	700	9.5	> 50	550	250	245
87	13	16.5	700	10.0	> 50	560	245	245
85	15	17	600	10.0	> 50	600	267	245
84	16	17	500	10.5	> 50	600	272	245
77	23	19	400	11.5	42.5	640	320	245

Die erste und dritte Legierung bestehen aus weichen Kristallen in härterer Grundmasse; die zweite weist nur Grundmasse auf, die andern harte Kristalle in weicher Grundmasse. Diese Legierungen seigern, die drei ersten nicht. HEYN u. BAUER.

Zu S. 694, nach Z. 10 v. o. — Die *Dichten* nehmen mit steigendem Sb-Gehalt gleichmäßig ab, sind geringer als die ber. (größte Abweichung zwischen 40 und 50 % Sb), bei langsamer Abkühlung etwas kleiner als bei Abschreckung (Gießen in k. Formen). Der größere Unterschied zwischen 60 und 90 % Sb ist vielleicht auf die B. von Hohlräumen zurückzuführen. GOEBEL. Im einzelnen (g/ccm) nach dem Gießen in k. Formen nach GOEBEL:

% Sb	0	2.5	7.5	13	17.5	30	40	60	70	90	100
g/ccm	11.340	11.175	10.810	10.411	10.112	9.367	8.787	7.929	7.601	6.961	6.676

Zu S. 695, Z. 5 v. o. — Die Kugeldruck-*Härte* des Sb (34.1 schnell, 33 langsam abgekühlt) wird durch Pb vermindert, die des Pb (4.7, 4.2) durch 5 bis 5 % Sb beträchtlich, durch 5 bis 100 % weniger kräftig gesteigert. Die schnell erstarrten Legierungen mit 5 bis 90 % Sb sind härter als die langsam abgekühlten; die andern zeigen keine Unterschiede. Anlassen (bei 150° 130 Stdn.) steigert bei 80 bis 100 % Sb die Härte der langsam abgekühlten Legierungen, vermindert sie bei 3 bis 80 % Sb, ist bei 0 bis 3 % wirkungslos. Die Nachwrkg., die am geringsten bei den langsam erstarrten Legierungen ist, steigt von Pb (fast Null) durch Sb schnell an bis 13 % (Eutektikum), fällt langsam bis etwa 60 % und steigt dann wieder langsam. HEYN u. BAUER (82). Die Härten der abgeschreckten Legierungen steigen von 0 bis 15 % Sb (übereutektisch) sehr gleichmäßig und stark (um 400 %), dann bedeutend langsamer bis 90 % Sb und fallen schließlich. Sb nimmt um höchstens 17 % an Härte zu. Die Härten der langsam abgekühlten Legierungen sind geringer als die der abgeschreckten und nähern sich denen des stabilen Zustandes. Sie steigen auf der Pb-Seite bis zum Eutektikum recht gleichmäßig, dann langsam (bis etwa 50 % Sb), hierauf schneller bis 90 % Sb. Bei 50 % Sb ist die Härte fast das arithmetische Mittel aus denen der Bestandteile. Lagern vermindert die Härte in der Nähe des Eutektikums, erhöht sie sonst, am meisten (um mehr als 10 %) bei 5 und 60 % Sb. Die Kurve verläuft im ganzen gleichmäßiger als (nach Abschreckung) vor der Lagerung. GOEBEL. Im einzelnen Brinellhärte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) der k. gegossenen Legierungen nach GOEBEL [Fehlergrenzen im Original]:

% Sb	0	2.5	7.5	13	17.5	30	40	60	70	90	100
nach Gießen	4.1	8.5	13.0	16.5	16.5	18.8	19.7	21.4	25.0	31.0	25.9
nach 3 Mon.	4.1	10.0	14.0	15.0	16.1	18.1	21.1	24.0	26.0	31.2	25.8

Zu S. 695, Z. 8 v. o. — Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.85, im Schalenguß 2.42 mm. PORTEVIN (507).

Zu S. 695, Z. 2 im 2. Absatz. — Bruch bei 30 % Sb grobkristallinisch. FOWLER.

Zu S. 695, Ende des 2. Absatzes. — Beim Stauchen (stoßweiser Beanspruchung) mit dem 5.2 kg schweren Schlagbär eines kleinen Fallwerks wird Neigung zur B. von Rissen und zum Bruch hervorgerufen oder vergrößert mit steigendem Sb-Gehalt. Risse treten bei +20° von 10 % an, bei —20° und +100° von 30 % Sb an auf. Bruch erfolgt von 40 % Sb an bei —20° und +100°, nicht bei +20°. HEYN u. BAUER (155). Die Schlagfestigkeit [Diagramm *a. a. O.*, 176] entspricht etwa der Kugeldruckhärte; ist bei 100° geringer (im Mittel um 25 %) als bei +20°, bei +20° mehrfach etwas niedriger als bei —20°. HEYN u. BAUER (178). Durch Beanspruchung mit sehr geringer Geschwindigkeit (Bruchbelastung) können Probezylinder mit 10 % Sb bis zu 50 % Höhenverminderung zusammengedrückt werden ohne B. von Rissen.

Diese tritt ein bei 20 % Sb durch 4350 kg/qcm, bei 30 und 40 % gegen 3500. HEYN u. BAUER (182).

Zu S. 696, Z. 8 im 3. Absatz. — Thermo-EMK. der Legierung aus 1 T. Pb + 8 Sb gegen geglühtes Cu zwischen 0° und 100° + 0.00014 Daniell. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 411).

d) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Zu S. 698, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Zu Packungsringen für Kolbenstangen von Lokomotiven befriedigt die Legierung mit 30 % Sb mehr als die mit 20. FOWLER.

C. *Antimonbleisulfide.* C.[1] *Sb^{III}-Pb^{II}-Sulfide. Bleisulfantimonite.* a) *Das System und Allgemeines.* — Zu S. 700, Z. 9 im 2. Absatz. — Verbb. lassen sich nicht durch die Höchstpunkte der beginnenden Erstarrung festlegen, weil sie unter Zers. schm., wohl aber durch Umwandlungspunkte und mkr. Zwischen 482°, dem Erstarrungspunkt eines Eutektikums, und 568° scheidet sich das Eutektikum und PbS,Sb_2S_3 aus, die nach Aetzen mit HNO_3 zu unterscheiden sind. Ueber 568° geht PbS,Sb_2S_3 in $2PbS,Sb_2S_3$, über 610° letztere Verb. in annähernd $3PbS,2Sb_2S_3$ über. Noch mehr PbS enthaltende Gemische zeigen u. Mk. $2PbS,Sb_2S_3$ neben PbS und vielleicht $5PbS,2Sb_2S_3$. H. PÉLABON (*Compt. rend.* 156, (1913) 705).

Zu S. 700, Ende des 4. Absatzes. — Ueber den Zusammenhang der Formeln mit denen anderer natürlicher Sulfosalze s. G. CESÀRO (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 72).

Zu S. 700, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Die natürlichen sind nicht isomorph mit den Sulfantimoniten des Cu und Ag, bilden mit ihnen aber teilweise Doppelsalze. W. F. FOSHAG (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 446).

h) $5PbS,2Sb_2S_3$. *β) Boulangerit.* — Zu S. 703, Z. 5 im 2. Absatz. — Tafelig nach dem Makropinakoid {100}, mit Prisma {120} und Pyramide {124}, sowie andern kleinen Prismenflächen (aus Idaho). a : b : c = 0.5038 : 1 : 0.6862. E. V. SHANNON (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 424).

Zu S. 703, Ende des 2. Absatzes. — 8 Analysen, von denen 6 bis 7 auf die Formel stimmen, von Proben aus dem Wood River-Bezirk (Idaho) bei E. V. SHANNON (*Proc. U. S. Nat. Mus.* 58, (1920) 589).

i) $7PbS,3Sb_2S_3$. *Oder* 9 : 4. *Oder* 21 : 10. *Semseyit.* — Zu S. 704, Z. 1 v. o. — a : b : c = 1.1356 : 1 : 1.0218, β = 105° 46′, an dem aus Drusen im Antimonbleierz bei Glendinning in Eskdale, Dumfriesshire. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* 18, (1919) 354).

Zu S. 704, Ende von Abschnitt i). — Der Formel $7PbS,3Sb_2S_3$ nähert sich auch die Zus. von 1 oder 2 Proben *Boulangerit* aus dem Wood River-Bezirk (Blaine Co., Idaho). E. V. SHANNON (*Proc. U. S. Nat. Mus.* 58, (1920) 589; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [5] 1, (1921) 426).

n) $4PbS,3Sb_2S_3$. — Zu S. 705, Ende. — Annähernd diese Zus. hat eine blaugraue metallglänzende blättrige M. mit kristallinischem Bruch von S. Giorgio in Sardinien. — Gef. 37.86 % Pb, (3.99 Fe), 36.01 Sb, 21.54 S. PR. COMUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 25, (1916) II, 111).

Blei und Wismut.

A. *Wismutblei.* A[1]. *Allgemeines.* b) *Das System.* — Zu S. 715, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — In festem Zustande löst Pb 34 % Bi, Bi nur 4 % Pb. C. DI CAPUA (*Atti dei Linc.* [5] 31, (1922) I, 162).

Zu S. 715, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Kurze Kennzeichnung der Konstitution nach der thermischen Analyse [verschiedener Forscher] und Zustandsschaubild auch bei GOEBEL (390).

Zu S. 715, Z. 4 im 2. Absatz. — K. BUX (*Z. Phys.* 14, (1923) 316).

Zu S. 715, Z. 12 v. u. — Die Kurve der *Dichte* [Näheres unter c, α)] der abgekühlten Legierungen hat bei 10 % Bi einen Knick, der der Lösungsfähigkeit des Pb für Bi bei gewöhnlicher Temp. entspricht, und einen

zweiten, den auch die abgeschreckten Proben zeigen, bei 35 % Bi, der Sättigungsgrenze der Pb-reichen Mischkristalle bei der eutektischen Temp. Die der Bi-reichen Mischkristalle ist durch einen dritten Knick bei 87.5 % Bi (abgeschreckt) gegeben. J. GOEBEL (*Z. Met.* **14**, (1922) 392, 391).

Zu S. 715, letzte Zeile. — Die Kurve der *Härte* [Näheres unter c, α)] läßt wegen der geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen die Beziehungen zur Konstitution kaum erkennen. Doch kann auf der Bi-Seite die Sättigungskonz. der Mischkristalle festgestellt werden. Die flache Härtekurve der Pb-reichen (abgeschreckten) Legierungen geht beim Eutektikum in die gewölbte der Bi-reichen über. GOEBEL (392).

Zu S. 716, Ende des 2. Absatzes. — Die *Spannung* gegen Cd in n.$CdSO_4$ ist bis etwa 90 % Bi praktisch die des Pb. Dann fällt sie in stetem Zuge auf die des Bi ab. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 240).

c) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 716, Z. 1 im 4. Absatz. — Die Mikrostruktur zeigt infolge kleiner Oberflächenspannung parallele oder geometrische Muster. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* **28**, (1922) 383).

Zu S. 716, Z. 8 im letzten Absatz. — Das Eutektikum (H_2CrO_4 ätzt Pb dunkel) hat überwiegend fischgrätenartige Struktur, die besser dendritische genannt wird. BRADY (398). Das langsam abgekühlte Eutektikum zeigt in der Grundmasse unregelmäßige oder schlecht ausgebildete Dendrite. A. M. PORTEVIN (*Engng.* **115**, (1923) 478).

Zu S. 717, nach Z. 6 v. o. — D. von Pb_2Bi 11.4, PbBi 11.03, $PbBi_2$ 10.96, $PbBi_4$ 9.73, $PbBi_8$ 8.6. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 20, (1883) 236). Die *spez. Geww.* [s. a. unter b)] der abgeschreckten (in k. Formen gegossenen) Legierungen nehmen bis 35 % Bi ziemlich langsam, bis 87.5 % schnell, bis 100 % noch schneller ab; die der langsam abgekühlten bis 10 % Bi stark, dann schwächer (Kurve parallel der der abgeschreckten) bis 35 % Bi, wieder stärker bis 56.5 %, noch stärker bis 90 %, etwas weniger stark bis 100 %. Die Kurve schneidet in ihrem mittleren Teil die der abgeschreckten Legierungen bei 50 und 63 % Bi. GOEBEL (391). Im einzelnen spez. Geww. (g/ccm) der in k. Formen gegossenen (I.) und der langsam abgekühlten (II.) Legierungen nach GOEBEL:

% Bi	0	2.5	5	10	15	20	30	40
I.	11.340	11.325	11.309	11.281	11.250	11.226	11.188	11.065
II.	11.340		11.262	11.168		11.109	11.065	10.958

% Bi	56.5	80	87.5	95	100
I.	10.672		10.092	9.880	9.759
II.	10.741	10.150		9.872	9.758

Zu S. 717, Z. 9 im vorletzten Absatz. — Die *Härte* [s. a. unter b)] der abgeschreckten Legierungen steigt unregelmäßig bis etwa 20 % Bi, bleibt auf derselben Höhe bis 40 %, nimmt bis zum Eutektikum (56.5 % Bi) langsam und bis 70 % stärker zu, fällt langsam bis 87.5 %, schneller bis 100 %. Die höchste Härtung von Pb durch Bi (20 %) beträgt 230 %, die von Bi durch Pb (30 %) 165 %. Nach langsamer Abkühlung der Legierungen ändert sich die Härte viel gleichmäßiger. Sie steigt bis 5 % Bi, dann außerordentlich wenig bis 30 % und sanft bis 70 %, fällt darauf schwach bis 90 % und schnell bis 100 %. Im einzelnen Brinell-Härte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) [I. und II. Bedeutung wie oben; Fehlergrenzen im Original]:

% Bi	0	2.5	5	10	15	20	30	40	56.5	80	87.5	95	100
I.	4.1	5.2	6.3	6.7	7.3	9.3	9.3	8.7	10.6		13.1	10.3	8.5
II.	4.0	5.0	6.0	6.1	6.0	7.0	7.0	8.0	11.0	12.5		10.2	8.2

Lagern (3 Monate) bewirkt keinen wesentlichen Abfall der Härte (abgeschreckt). GOEBEL (392, 391). Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.87, im Schalenguß 2.84 mm. PORTEVIN (507).

β) Verhalten gegen Wärme. — Zu S. 718, letzte Zeile. — Schmpp. für Pb_2Bi 180° und 125°, PbBi 146° und 125.6°, $PbBi_2$ etwa 140° und 124°, $PbBi_4$ etwa 200° und 125°, $PbBi_8$ etwa 170° und 120°. WIEDEMANN. [Formeln keine Verbb.]

Zu S. 719, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Beim Erwärmen erfolgt Ausdehnung. Diese nimmt bei Pb_2Bi zwischen 120° und etwa 136° schwach zu, dann stärker, ist am größten bei etwa 180°, wonach sie stark abfällt. Sie ist bei PbBi zwischen 127° und 132° stark und nimmt dann in einem verhältnismäßig kleinen Temp.-Intervall zunächst schwach zu, darauf langsam ab. $PbBi_2$ ändert zwischen 126° und 133° das Vol. stark, entsprechend einem teilweisen Schm., und dehnt sich über dem Schmp. zunächst wenig, dann konstant stark aus. Auch $PbBi_4$ dehnt sich zwischen 120° und 136° infolge des Schm. stark aus. Bei $PbBi_8$ folgt auf teilweises Schm. zwischen 125° und 130° immer langsamer werdende scheinbare Ausdehnung, von 172° bis 204° starkes Zusammenziehen. Die Abkühlung von Pb_2Bi zeigt bei 180° einen fast völligen Stillstand, dann ziemlich langsames Sinken und bei 125° neuen Stillstand. Bei PbBi sinkt nach einem ersten Stillstand bei etwa 146° und etwas tiefer das Thermometer unter 125° bis 122° und steigt dann auf 125.6° (längere Zeit konstant). $PbBi_2$ weist bei 124° Stillstand auf, $PbBi_4$ bei etwa 200° und bei 125°. Dazwischen ist die Abkühlung bei den höhern Tempp. wesentlich langsamer als sie nach den Beobachtungen über 205° sein sollte. $PbBi_8$ zeigt zwischen 122° und 119° fast völligen Stillstand. WIEDEMANN.

Zu S. 719, Ende des 1. Absatzes. — D., daraus ber. kubischer Ausdehnungskoeffizient (β) und Viskositätskoeffizient (η) nach R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 164, 157):

Bi		D. bei			β	η bei		
At.-%	Vol.-%	300°	400°	500°		300°	400°	500°
20.3	21.5	10.46	10.37	10.29	0.00008	0.0162	0.0143	0.0136
39.8	41.5	10.33	10.24	10.15	0.00009	0.0148	0.0136	0.0128
60.0	61.7	10.21	10.11	10.02	0.00010	0.0142	0.0130	0.0123
79.9	81.0	10.10	9.99	9.88	0.00012	0.0134	0.0126	0.0120

Ueber D. bei 400° s. a. VICENTINI u. OMODEI bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen, 4. Aufl., Berlin* 1912).

γ) Magnetische und elektrische Eigenschaften. — Zu S. 719, Z. 5 im 2. Absatz. — SENEPA auch *Arch. phys. nat.* [4] 35, (1913) 63.

Zu S. 719, Ende des 2. Absatzes. — Ueber verschiedene thermo- und galvanomagnet. Effekte s. a. die Zusammenfassung bei H. ZAHN (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 201, 204).

Zu S. 719 vor Z. 3 v. u. — Kurve nach MATTHIESSEN auch bei W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 61).

Zu S. 720, nach Z. 4 v. u. — EMKK. der Kette $Cd/n.CdSO_4/Pb_xBi_{1-x}$ bei Zimmertemp. nach KREMANN u. LANGBAUER:

	% Bi	10	25	50	75	90	95	98	100
EMK.	Anfang	0.137	0.137	0.143	0.159	0.153	0.159	0.166	0.540
	Ende	0.149	0.149	0.153	0.155	0.170	0.196	0.515	0.610

d) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 721, Z. 6 v. o. — H_2SO_4 greift (beim Konzentrieren) Bi-haltiges Pb bei niedrigerer Temp. als reines an. TH. FRENCH (*Met. Ind. Lond.* 21, (1922) 196; *Chem. Met. Engng.* 27, (1922) 219).

Auf S. 721 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

A^a. *Sauerstoffverbindungen.* — Im *System PbO-Bi_2O_3* ergeben sich thermisch und mkr. die Verbb. $2PbO,Bi_2O_3$ bei 625°, $2PbO,3Bi_2O_3$ bei 686° und $PbO,4Bi_2O_3$ bei 695°, letztere in Schmelze unbeständig. L. BELLADEN (*Gazz. chim. ital.* 52, (1922) II, 160).

B. *Schwefelverbindungen.* $xPbS,yBi_2S_3$. *Bleisulfobismutite.* — Zu S. 721, Z. 1 im 3. Absatz. — Ueber den Zusammenhang der Formeln mit denen anderer Sulfosalze s. G. Cèsàro (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 41, 71).

Zu S. 721, Ende des 3. Absatzes. — Die natürlichen sind nicht isomorph mit den Sulfobismutiten des Cu und Ag, bilden mit ihnen aber teilweise Doppelsalze. W. F. Foshag (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [5] **1**, (1921) 446).

Auf S. 722 ist vor Abschnitt d) einzufügen:

c[a]) 5 : 4. $Pb_5Bi_8S_{17}$. — *Wismutplagionit.* — Dunkel graubraun. D. 5.35. Härte 2.8. — Gef. in dem aus Wickes (Jefferson Co., Mont.) 30.21% PbS, 1.25 FeS_2, Spur CuS, Ag_2S und As_2S_3, 3.37 Sb_2S_3, 45.62 Bi_2S_3, 18.88 Unl., Summe 99.33, — nach Abzug der Verunreinigungen und Umrechnung auf 100: 38.13 PbS, 4.26 Sb_2S_3, 57.61 Bi_2S_3, — Sb als Bi gerechnet: 37.34 PbS, 62.66 Bi_2S_3 (ber. 36.87, 63.13). E. V. Shannon (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **49**, (1920) 168).

d) 1 : 1. $PbBi_2S_4$. *Bleiwismutglanz.* — Zu S. 722, Z. 3 von Abschnitt d). — Längliche Prismen oder tief geriefte Kriställchen in Drusen. Sieht wie Wismutglanz aus. Strich schwarz oder bräunlich schwarz. Härte etwa 2.5. E. V. Shannon (*J. Wash. Acad.* **11**, (1921) 298).

Zu S. 722, Ende von Abschnitt d). — Gef. in dem aus der Belsazzar-Grube, Quartzburg-Bezirk, Boise Co., Idaho, 23.93% Pb, 53.59 Bi; außerdem Fe,Cu,Sb in kleinen Mengen. Shannon.

E. *Blei und Wismut mit Kohlenstoff sowie mit den Metallen.* b) *Mit Baryum.* — Zu S. 724, Ende des vorletzten Absatzes. — Pb mit 5% Ba [S. 579] und höchstens 3% Bi hat eine höhere Fließgrenze als Pb-Ba. Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 366189, 2. 12. 1917).

g) *Mit Antimon.* g[1]) *Allein.* — Zu S. 725, Z. 1 im 4. Absatz. — Etwas Sb macht im Gefüge von Pb-Bi [S. 924] die Dendriten regelmäßiger. Portevin (478).

Blei und Zink.

A. *Zinkblei.* b) *Das System.* — Zu S. 726, Z. 4 v. u. — Beim Erstarren nach dem Gießen in k. Formen tritt Entmischung nur bei 0 bis 0.7% Zn nicht ein. J. Goebel (*Z. Met.* **14**, (1922) 362).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 728, Z. 1 im 2. Absatz. — Zn mit 1.2% Pb krist. wie Zn. Die Schmelzen mit 5 und 10% Pb scheiden parallel gelagerte breite mkr. Blätter aus, zwischen denen sich Pb mit wenig Zn (1.6%) befindet. H. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig **1894**, 56).

Zu S. 728, Z. 11 im 2. Absatz. — 0.7% Zn härtet Pb um 25%. Goebel.

Zu S. 729, Z. 2 v. u. — Beim Bestreichen des Pb mit Zn wird seine Spannung wenig (0.05 Volt) erhöht (im Gegensatz z. B. zum Bestreichen von Cu, Ag, Au mit Pb, das die Spannung der Edelmetalle auf die des Pb erhöht). G. Tammann u. W. Wiederholt (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 85).

Zu S. 730, Ende des 1. Absatzes. — Erscheinungen beim Aufheben des Kurzschlusses zwischen Pb und Zn in 0.5 mol. Zn-Lsg. [Hinausdiffundieren des Zn aus der beim Kurzschluß entstandenen Legierung]: Tammann u. Wiederholt (77, 83).

G. *Leichtmetalle neben Blei und Zink.* b) *Bleizinkbaryum.* — Zu S. 732, Ende des 3. Absatzes v. u. — Pb mit 5% Ba [S. 579] und höchstens 3% Zn hat eine höhere Fließgrenze als Pb-Ba. Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G. (*D. R.-P.* 366189, 2. 12. 1917).

c) *Calcium mit Zinkblei.* c[1]) *Legierung.* — So lies auf S. 732 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Bis 6% Zn erhöhen die Härte von Pb-Ca und veranlassen in der weichen Pb-M. harte zinkreiche Abscheidungen. Demnach als Lagermetall dem Pb-Ca vorzuziehen. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 363126, 17. 1. 1917).

c[2]) *Carbonat.* — Nun folgt Abschnitt c) von S. 732.

d) *Magnesiumhaltiges Bleizink.* d[1]) *Allein.* — So lies im letzten Absatz auf S. 732. — An ihn ist anzufügen:

d[2]) *Mit Baryum.* — Luftbeständiger und fester als d[3]), namentlich von wesentlich höherer Fließgrenze, Härte und Stauchfestigkeit. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 363127, 16. 4. 1918).

d[3]) *Mit Calcium.* — Mg und Zn erhöhen die Luftbeständigkeit von Pb-Ca und geben ihm einen für Lager geeignetern Schmp. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 363125, 14. 9. 1916).

J. *Vanadiumverbindungen.* a) $ZnPb(OH)VO_4$. *Descloizit.* — Zu S. 734, Ende des 2. Absatzes. — Aufbereitetes Erz von der Farm Abenab (Südwest-Afrika), wahrscheinlich mit 4 Abarten, hatte 18.06% ZnO, 51.81 PbO, (1.10 CuO, 0.08 P_2O_5), 20.60 V_2O_5. Von der Farm Olifantsfontein West nach $2(Zn,Cu)O,2PbO,V_2O_5,2H_2O$. P. A. WAGNER (*Chem. N.* 127, (1923) 100).

K. *Die übrigen Metalle mit Blei und Zink.* e) *Wismuthaltige Legierungen.* — Zu S. 736, Ende des 2. Absatzes. — Pb-Ba-Lagermetalle können statt Bi und Zn allein [S. 926] beide enthalten. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G.

Blei und Cadmium.

A. *Cadmiumblei.* a) *Darstellung.* — Zu S. 736, Z. 3 im 3. Absatz. — Man schm. unter einer Decke aus KCl und LiCl. GOEBEL (388).

Zu S. 736, Ende des 3. Absatzes. — Diffusion von Cd in Pb, das durch Kurzschluß darauf niedergeschlagen ist. G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 67).

b) *System.* — Zu S. 736, Z. 13 im vorletzten Absatz. — Eutektikum nach den Abkühlungskurven bei etwa 17.5% Cd. Bei 23% Cd im Schliff u. Mk. dunkle Kristalle im hellen Eutektikum. GOEBEL (388).

Zu S. 736, Ende des vorletzten Absatzes. — Die gegenseitige Löslichkeit ist fast Null. C. DI CAPUA (*Atti dei Linc.* [5] 31, (1922) I, 162). [S. a. vorher.]

Zu S. 736, Z. 1 im letzten Absatz. — Eine Unstetigkeit in der Kurve der *spez. Geww.* der abgeschreckten Legierungen bei 5% Cd fällt mit der Sättigungsgrenze der Mischkristalle bei der eutektischen Temp. zusammen, eine zweite bei 17.5% Cd mit dem eutektischen Punkt. Die Kurve der langsam abgekühlten Legierungen zeigt den ersten Knick bei etwa 2.5%, sodaß bei gewöhnlicher Temp. die Mischkristallgrenze dem Pb näher liegt. GOEBEL (388, 389).

Zu S. 736, Z. 2 v. u. — Die *Härtekurve* entspricht der Konstitution: Sie steigt (bei den langsam abgekühlten Legierungen) steil an bis zur Sättigungsgrenze der Mischkristalle (beobachtet bei 5% Cd, durch sehr langsame Abkühlung wohl auf 3 bis 4% zu bringen) und dann im Gebiete des mech. Gemenges über das Eutektikum hin sanft geradlinig. GOEBEL (390).

Zu S. 737, Z. 8 v. o. — Die *Kette* ergibt für die Legierungen bei 100 bis 4% Cd (7 At.-%) die Cd-Spannung, dann einen diskontinuierlichen Abfall auf die Pb-Spannung. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* 127, (1923) 240).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Mechanische.* — Zu S. 737, Z. 1 im 2. Absatz. — Das Gefüge des langsam erstarrten Eutektikums (ungeätzt) zeigt noch ausgesprochener die bei Pb-Sb [S. 921] erwähnten Kennzeichen. Die Teilchen an der Außenseite der „eutektischen Kolonien" sind, wie bei Pd-Sn, verdickt. PORTEVIN (478). Das Eutektikum (geätzt mit alkohol. Pikrinsäure) zeigt wegen der hohen Oberflächenspannung der Metalle und der höchsten des Cd helle Kugeln von Cd in dunkelm Blei. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 393).

Zu S. 737, nach Z. 6 im 2. Absatz. — Die *spez. Geww.* [s. a. unter b)] sind kleiner als die ber., namentlich bei 5 und 17.5 % Cd der abgeschreckten Proben; zwischen 0 und 5, sowie 5 und 17.5 nähern sie sich sehr den ber.; über 17.5 % verläuft die Kurve stetig. Beim langsamen Abkühlen wird die D. bei 17.5 % Cd viel höher, sonst niedriger, sodaß die Kurve geradliniger verläuft. GOEBEL (388). Im einzelnen spez. Geww. (g/ccm) der in k. Formen gegossenen (abgeschreckten) (I) und der langsam abgekühlten (II) Legierungen nach GOEBEL (389):

% Cd	0	2.5	7.5	12.5	17.5	22.5	30	50	70	90	100
I.	11.340	11.275	11.113	10.928	10.624	10.579	10.395	9.835	9.296	8.869	8.695
II.	11.340	11.255	11.097	10.911	10.689	10.579	10.387	9.828	9.290	8.861	8.693

Zu S. 737, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Cd wird durch Pb nicht gehärtet. Die *Härte* [s. a. unter b)] des Pb nimmt in den abgeschreckten Legierungen sehr stark (bis 530 %), doch ungleichmäßig bis 17.5 % Cd zu, bleibt auf dieser Höhe, abgesehen von einer Unterbrechung bei 20 %, bis 30 %, fällt bis 40 % und steigt dann gleichmäßig, zunächst langsamer, darauf steiler bis 100 % Cd. Die eutektische Legierung ist ebenso hart wie die mit 90 % Cd. Bei langsamem Abkühlen steigt die Härte des Pb durch Cd viel weniger als bei Abschrecken, z. B. durch 5 % Cd um 275 % gegenüber 325 %, durch 17.5 % Cd um 325 % gegenüber 530 %. Dementsprechend ist die Abnahme der Härte abgeschreckter Legierungen beim Lagern bedeutend. GOEBEL (390). Im einzelnen Brinellhärte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) [Bedeutung der Zahlen wie bei D., I^a. sofort nach Gießen, I^b. nach 3 Monaten; Fehlergrenzen im Original] nach GOEBEL (389):

% Cd	0	2.5	7.5	12.5	17.5	22.5	30	50	70	90	100
I^a.	4.1	12.0	17.1	20.3	22.0	20.1	22.1	20.7	21.6	23.1	26.0
I^b.	4.1	10.0	13.2	14.0	14.1	13.4	14.9	17.1	18.1	21.0	25.4
II.	4.0	9.0	11.1	12.0	13.0	12.1	13.2	14.6	16.6	19.1	23.0

Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.90, im Schalenguß 2.51 mm. PORTEVIN (507). Skleroskop-Härte des langsam abgekühlten Eutektikums 17, des in W. abgelöschten 23. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 377).

Zu S. 738, Anfang des 2. Absatzes. — Nach Erhitzen auf 100° (5 bis 120 Min.) ist der *el. Widerstand* des Eutektikums (79 % Pb) bei 20° größer (0.5 bis 2.7 %), dagegen kleiner (0.5 bis 0.7 %), wenn vorher und vor der letzten Kaltbearbeitung (Herst. von Draht) erhitzt (2 Stdn. auf 200°) wurde. G. TAMMANN u. K. DAHL (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 117).

Zu S. 738, Ende des Abschnitts c). — *EMK.* in n. $CdSO_4$ gegen Cd bei 100 bis 4 % (7 At.-%) Cd die des Cd. Dann fällt sie diskontinuierlich auf die des Bleis. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* 127, (1923) 239). Beim Aufheben des Kurzschlusses zwischen Pb und Cd in 0.5 mol. Cd-Lsg. diffundiert Cd aus der beim Kurzschluß entstandenen Legierung heraus. G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* **125**, (1922) 77, 83).

C. *Blei und Cadmium mit andern Metallen.* h) *Mit Wismut.* h¹) *Die ternären Legierungen.* α) *Das System.* — Zu S. 740, Ende des 4. Absatzes. — Bei allen Schnitten durch das Raummodell fällt nach den EMKK. der Kette $Cd/n.CdSO_4/(1-g)Cd + g\,[aBi + (1-a)Pb]$ bei Zimmertemp. die Spannung,

sobald der Cd-Gehalt unter 4% sinkt, von der des Cd diskontinuierlich auf die des Pb ab. Es ist also für den Spannungsabfall nicht das Verhältnis Cd/Pb maßgebend, sondern Cd/Pb + Bi, d. h. im ternären System wirkt Bi ganz ähnlich wie Pb. Nur bei dem Bi/Pb = 98/2 entsprechenden Schnitt fällt die Spannung unmittelbar auf die des Bi. Dieses Feld liegt etwa 400 Millivolt tiefer als der Pb-Spannung entspricht, deren Feld sich längs der binären Pb-Bi-Legierungen erstreckt. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 241).

β) *Einzelheiten und einzelne Legierungen.* — Zu S. 740, Z. 6 v. u. — Die EMK. gegen Cd in n. $CdSO_4$ fällt von 4 bis 0% Cd diskontinuierlich von der des Cd auf die des Pb. Für den Abfall ist das Verhältnis Cd : (Pb + Bi) maßgebend. KREMANN u. LANGBAUER.

Blei und Indium.

Indiumblei. — Zu S. 742, Z. 10 im 3. Absatz. — Die beiden Bestandteile haben nicht das gleiche Raumgitter, aber das flächenzentriert-kubische des Pb ist sehr ähnlich dem flächenzentriert-tetragonalen des In (a : c = 1 : 1.06). J. L. HAUGHTON u. G. W. FORD (*Trans. Faraday Soc.* **18**, (1922) 112).

Blei und Zinn.

A. *Bleizinn.* A[1]. *Kristalloides.* a) *Geschichtliches.* — Zu S. 742, Z. 4 im letzten Abschnitt. — Von den Römern mit Pb-Sn gelötete Pb-Röhren sind bei Silchester ausgegraben worden. W. GOWLAND (*Archeologia* 57) bei BRADY (370).

b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 743, Ende. — Erfinder des Verf. (Darst. 7.) ist I. S. GROFF. S. a. das Referat von E. BREUNING (*Z. Met.* **14**, (1922) 303).

c) *Konstitution.* β) *Nichtthermische Befunde.* — Zu S. 748, Z. 5 im 2. Absatz. — Dieser Ueberschuß an Pb oder Sn erstarrt zuletzt und verdickt die Ränder der Pb- oder Sn-Blättchen, ROSENHAIN u. TUCKER, unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Der verdickte gröber körnige Rand zeigt parallele oder geometrische Musterung infolge herabgesetzter Oberflächenspannung, während der Kern krummlinige Struktur hat. Die mit der Verdickung verbundene Unterkühlung kann weder durch Impfen noch durch Rühren beseitigt werden. BRADY (382).

Zu S. 748, Z. 25 v. u. — Der Verlauf der *Dichten* der in k. Messingformen gegossenen Legierungen ergibt ein mech. Gemenge der Bestandteile ohne merkliche Löslichkeit, auch auf der Pb-Seite. Die Kurven für die langsam abgekühlten und die von 170° abgeschreckten Legierungen haben je 3 Unstetigkeiten. Die erste bei 7.5 bis 10% Sn entspricht der Mischkristallgrenze bei gewöhnlicher Temp., die zweite zwischen 12.5 und 15 bzw. 15 und 18% Sn der bei höherer Temp., die dritte bei 25 bis 30% Sn der B. der Verb. Pb_4Sn_3. J. GOEBEL (*Z. Met.* **14**, (1922) 364).

Zu S. 748, Z. 19 v. u. — Der Verlauf der *Härte* der langsam abgekühlten Legierungen deckt sich vollständig mit dem thermischen Zustandsdiagramm. Die Kurve steigt bis zur Sättigungsgrenze der Mischkristalle bei gewöhnlicher Temp. (10% Sn) an, fällt dann zur Verb. Pb_4Sn_3 ab und nimmt darauf gleichmäßig zu. Die von 170° abgeschreckten Legierungen zeigen statt bei 18 schon bei 5% Sn eine Aenderung der Richtung der Härtungskurve, wohl weil die Akühlungsgeschwindigkeit nicht groß genug war, um die B. der Verb. zu verhindern. GOEBEL (366).

d) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 749, Ende des vorletzten Absatzes. — Das Eutektikum (Aetzen mit $AgNO_3$ färbt Pb dunkel) zeigt abgelöscht für das bloße Auge Stäbchen-*Struktur*, normal lange Platten in gekrümmten oder wellenförmigen Bändern. Durch langes Anlassen auf 178° (eutektische Temp. 183.3°) oder auch bei sehr langsamem Abkühlen zerfließen die Blätter zu unregelmäßig gestalteten und unregelmäßig verteilten Gebilden und verlieren den Perlmutterglanz. Brady (378, 395). Das Gefüge des Eutektikums zeigt (mit 25%ig. alkoh. HCl geätzt) „eutektische Kolonien" in baumförmiger Anordnung, die sich durch stärkere Vergrößerung wie bei Pb-Sb [S. 921] auflösen lassen. Nach der Mitte eines dickern Königs zu gehen die Kolonien auseinander und verschwinden. Die Teilchen an der Außenseite sind verdickt. Portevin (478).

Zu S. 750, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — Die *spez. Geww.* der in k. Formen gegossenen Legierungen, die kleiner als die ber., wenn auch weniger als die ebenso verlaufenden von Pb-Sb sind, nehmen mit wachsendem Sn-Gehalt gleichmäßig ab. Mit dieser Kurve fällt die der langsam abgekühlten Legierungen von 25% Sn ab zusammen. Zwischen 0 und 7.5% sinkt sie bedeutend stärker als diese, nähert sich ihr dann, fällt von 10% ab wie zuerst, wird zwischen 12.5 und 15% parallel verschoben und verläuft so stetig bis 25%. Die drei Unstetigkeiten [vgl. unter c, β)] finden sich auch bei den von 170° auf 20° abgeschreckten Legierungen: eine schwache Verschiebung zwischen 7.5 und 10% Sn, eine sehr ausgeprägte plötzliche Zunahme zwischen 15 und 18% und eine dritte Verschiebung bei 25% Sn. Wärmebehandlung beeinflußt über 30% Sn das Vol. nicht wesentlich, ändert es unter 30% Sn bis 2%. Goebel (363). Im einzelnen spez. Geww. (g/ccm) der in k. Formen gegossenen [I.], langsam abgekühlten [II.] und von 170° abgeschreckten [III.] Legierungen nach Goebel (363):

% Sn	0	2.5	7.5	12.5	18	25	40	50	60	70	80	90	100
I.	11.340	11.195	10.887		10.223	9.950	9.303	8.900	8.546	8.197	7.859	7.581	7.301
II.	11.340	11.174	10.649	10.331	9.978	9.605	9.336	8.911	8.531	8.170	7.858	7.600	7.306
III.	11.337	11.150	10.796	10.400	10.238	9.770	9.294	8.900	8.513	8.163	7.840	7.589	7.298

Zu S. 750, nach Z. 2 v. u. — *[Härte.]* Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.37, im Schalenguß 2.10 mm. Portevin (507).

Zu S. 751, nach Z. 4 v. o. — Die Härte des Pb erfährt beim Gießen der Legierungen in k. Formen bis 15% Sn eine starke Steigerung (um 300%), die sehr wenig zunimmt, dann sinkt bis zu einem niedrigsten Wert bei der eutektischen Zus. (250% bei 60% Sn), schnell wächst bis 85% Sn (450% der Härte des Pb) und schließlich schnell abfällt. Die langsam abgekühlten Legierungen zeigen bis 5% Sn schnell eine fast ebenso große Härtung des Pb wie die in k. Formen gegossenen. Sie erreicht einen Höchstwert bei 10% Sn (225%), weist zwischen 15 und 30% ein lang gestrecktes Minimum (170%, jedenfalls infolge der B. von Pb_4Sn_3) und zwischen 70 und 80% einen Höchstwert (etwa 325%) auf, worauf sie abfällt. Nach Abschreckung von 170° auf 20° steigt die Härtekurve bis 5% Sn sehr steil an, fällt bis 15%, behält das Mindestmaß bis 25%, erreicht einen Höchstpunkt zwischen 40 und 50%, fällt zum Eutektikum ab, strebt einem Höchstwert zwischen 70 und 90% Sn zu und sinkt dann. Dreimonatiges Lagern der in k. Formen gegossenen Proben vermindert die Härte der unter- und übereutektischen Legierungen, nicht die des Eutektikums. Sie steigt demnach bis 5% Sn steil, sinkt etwas bis 10%, nimmt gleichmäßig zu über den ursprünglichen Wert des Eutektikums bis 75% Sn, bleibt auf gleicher Höhe bis 95% und sinkt stark bis 100%. Goebel.

Im einzelnen Brinellhärte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) [Bedeutung der Zahlen wie bei der D., I^a. sofort nach Guß, I^b. nach 3 Monaten; Fehlergrenzen im Original] nach GOEBEL (363):

% Sn	0	2.5	7.5	12.5	18	25	40	50	60	70	80	90	100
I^a.	4.1	6.2	10.3		11.6	12.2	13.0	14.7	10.5	16.0	17.5	17.0	5.3
I^b.	4.1				9.7	8.8	9.1	9.3	11.0	13.0	14.0	14.1	5,4
II.	4.0	6.0	8.1	8.7	7.8	8.4	10.0	10.1	13.0	13.1	13.0	12.0	5.0
III.	4.1	7.0	9.8	8.4	7.2	6.9	12.0	12.1	11.0	13.0	13.0	13.1	5.3

Zu S. 751, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Skleroskop-Härte für das langsam abgekühlte Eutektikum 8, das in W. abgelöschte 11. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 377).

f) *Verwendung.* — Zu S. 761, Z. 8 im 2. Absatz. — Guter *Pewter* für Ziergegenstände besteht im wesentlichen aus Sn mit höchstens 20% Blei. A. H. MUNDEY, C. C. BISSETT u. J. CARTLAND (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 159).

Zu S. 761, Z. 14 im 2. Absatz. — Schnelllot aus 2 T. Pb und 1 T. Sn (auch wohl 1% Sb) beginnt 60° über dem Enderstarrungspunkt des Eutektikums (180°) fest zu werden. Zinnarbeiterlot muß schneller fest werden, dabei leicht schmelzbar und fl. sein. Am besten wäre deshalb die eutektische Legierung mit 33.5% Pb. Gewöhnlich nimmt man solches mit 50 Pb und mehr. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (159).

B. *Sauerstoffhaltige Körper.* a) ***Bleistannit (?) und Zinnplumbit (?).*** — So lies auf S. 761 im 4. Absatz, Z. 1.

Zu S. 761, Ende des 4. Absatzes. — Nach den Verff. zur Darst. von Silberplumbit konnte keine best. Verb. erhalten werden. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 65).

J. *Antimon mit Blei und Zinn.* a) ***Bleizinnantimon.*** α) *Herstellung und Gießen.* — Zu S. 766, Ende des vorletzten Absatzes. — Zur Reinigung von Letternmetall wird eine gelinde Thermitwrkg. benutzt. Die Verunreinigungen werden auf Kosten geeigneter Metalloxyde oxydiert, sofort von einem Flußmittel gel. und abgestrichen. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (159).

β) *Konstitution.* — Zu S. 767, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Die meisten Legierungen haben ein Eutektikum 87 bis 87.5% Pb, 2.5 bis 3 Sn, 10 Sb bei 238°. A. H. MUNDEY, C. C. BISSETT u. J. CARTLAND (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 153).

γ) *Farbe, Gefüge und Dichte.* — Zu S. 768, Z. 5 v. o. — Die Legierung aus 80% Pb, 5 Sn, 15 Sb (*Magnolia-Metall*) hat harte würfelähnliche Sn-Sb-Kristalle (γ) in der Grundmasse des ternären Eutektikums. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (148).

Zu S. 768, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Im Gefüge bildet das binäre Eutektikum [Sn-Sb?] Pseudowürfel als äußere Hülle. Bei langsamem Abkühlen einer Legierung aus 76% Pb, 14 Sn, 10 Sb erscheinen die regulären Kristalle der Bestandteile des Eutektikums in diesem als Dendriten. A. M. PORTEVIN (*Engng.* 115, (1923) 478).

δ) *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 768, nach Z. 3 v. u. — Nach MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (149, 153, 155, 156):

Nr.	Zus. in %			Brinellhärte (10 mm, 500 kg)	Zugfestigkeit kg/qmm	Dehnung %	Fließgrenze kg/qmm	Stauchung um 50% durch kg/qmm
	Pb	Sn	Sb					
1.	87	3	10	24.5	7.19	2.1	4.06	21.7
2.	82	3	15	24.3	6.06	0.7	4.71	20.7
3.	80	5	15	24.9	7.36	2.8	5.64	21.0
4.	77	8	15	29.9	7.96	0.7	5.04	21.2
5.	72	9	19	31.2	7.16		5.68	21.1

1. Linotypmetall. — 2. u. 5. Stereotypmetalle. — 3. Magnolia-Lagermetall. — 4. Monotypmetall.

Zu S. 770, Ende des 1. Absatzes. — Walzen macht Letternmetalle vorübergehend weicher (Verminderung der Brinellhärte von 28.4 auf 27.5), macht sie zäher und biegsamer. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (158).

η) *Anwendung.* — Zu S. 772, Z. 1 im 2. Absatz. — Letternmetalle haben im allgemeinen 5 bis 20% Sn und 25 bis 30 Sb, Stereotypmetalle im besondern 3 bis 10 Sn und 15 (auch 19) Sb; Ausschließungmetall 3 Sn, 15 Sb. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (152, 156, 157).

L. *Wismut mit Blei und Zinn.* a) *Die ternären Legierungen.* a¹) *Allgemeines und Vergleichendes.* γ) *Eigenschaften.* γ^2) *Thermisches.* — Zu S. 777, Z. 6 v. u. — Das Eutektikum zeigt bei gleich bleibender Temp. Zusammenziehungen, deren Größe und Geschwindigkeit von der Temp. abhängig ist. K. GILBERT (*Z. Met.* **14**, (1922) 253).

d) *Antimon mit Pb-Sn-Bi.* — Zu S. 780, Z. 4 im 2. Absatz. — Dem Magnolia-Lagermetall (80% Pb, 5 Sn, 15 Sb) wird zuweilen etwas Bi zugesetzt. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (148).

M. *Zink mit Blei und Zinn.* c) *Antimon mit Bleizinnzink.* — Zu S. 783, Z. 8 im 3. Absatz. — Zn löst sich nicht in Pb-Sn-Sb, sammelt um sich Teilchen der Sn-Sb-Verb. und führt sie nach oben. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (158).

N. *Cadmium mit Blei und Zinn.* c) *Wismut mit Bleizinncadmium.* c¹) *Allein.* ε) *Schmelzen.* — Zu S. 788, Z. 10 im 2. Absatz. — Brechungsindex von geschm. Wood-Metall 0.397, Absorptionskoeffizient 1.78, beide unabhängig von der Temp. A. K. ASTER (*Phys. Rev.* [2] **20**, (1922) 349).

Blei und Thallium.

A. *Thalliumblei.* a) *Allgemeines.* α) *Herstellung.* — Zu S. 789, Z. 5 v. o. — Schm. der Bestandteile in H-Atm. W. GUERTLER u. A. SCHULZE (*Z. physik. Chem.* **104**, (1923) 283).

β) *Konstitution.* — Zu S. 790, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Die Kurve des el. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temp. ergibt Mischkristalle von Pb mit Tl in der α-, β- und einer in freiem Zustande nicht bekannten regulären Form; keinen Hinweis auf die Verb. $PbTl_2$. Die Mischkristalle mit 0 bis 6% Pb erleiden Umwandlung bei 234° bis 140°. Bei 140° zerfällt der Mischkristall mit 6.5% Pb in einen gesättigten mit 5.8% Pb und das Endglied der bleireichen Reihe. GUERTLER u. SCHULZE (293, 292). Die Mischungslücke reicht bei 250° von 6 bis 22% Pb, bei 150° von 6 bis 20%, darunter von 5 bis 20%. GUERTLER u. SCHULZE (300).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 791, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Zu Drähten nur von 0.5 bis 1 mm Dm. ausziehbar. Zerreißfestigkeit sehr gering. GUERTLER u. SCHULZE (283).

Zu S. 792, Ende des 1. Absatzes. — Die Kurven des el. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temp. (0° bis 260°) verlaufen von 100 bis 22.5% Pb geradlinig, von 20 bis 6.5% Pb bei Berechnung nach der Meth. der kleinsten Quadrate mit einem Knick zwischen 130° und 150°, unter 6% Pb deutlich diskontinuierlich. Diesen Kurven entsprechen die der Temp.-Koeffizienten. GUERTLER u. SCHULZE (290).



Uni

Anordnung des ganzen Werkes:

Band I, 1. Abt.:		**Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**
2.	„	**Fluor, Chrom, Brom, Jod.**
3.	„	**Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**
Band II, 1.	„	**Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**
2.	„	**Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
Band III, 1.	„	**Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**
2.	„	**Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
Band IV, 1.	„	**Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**
2.	„	**Blei.**
3.	„	Eisen, 1. Hälfte.
4.	„	Eisen, 2. Hälfte.
Band V, 1.	„	**Nickel, Kobalt, Kupfer.**
2.	„	**Silber, Gold, Quecksilber.**
3.	„	**Platin.**
4.	„	Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium.
Band VI, 1.	„	**Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen.**
2.	„	Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Didym, Samarium, Scandium, Yttrium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Celtium, Hafnium.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Hafnium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.